

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Bruno GIROUD-ABEL

Ingénieur-chimiste E. S. C. I. L.

Première Thèse

ETUDE DE LA DESHYDRATATION SUR ALUMINE
DE TETRAHYDROFURYL CARBINOLS DISUBSTITUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

Soutenues le 23 Octobre 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE

Président

J. CHOPIN

G. DESCOTES

} Membres du Jury

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Bruno GIROUD-ABEL

Ingénieur-chimiste E. S. C. I. L.

Première Thèse

ETUDE DE LA DESHYDRATATION SUR ALUMINE
DE TETRAHYDROFURYL CARBINOLS DISUBSTITUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ



Soutenues le 23 Octobre 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE Président

J. CHOPIN
G. DESCOTES } Membres du Jury

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES.

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. de LARAMBERGURE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER

Assesseurs.

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie

Professeurs (suite)

MM. MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Jean	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire.

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.

Professeurs sans chaire (suite)

Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
M. LEMOIGNE	Botanique.

Maîtres de Conférences.

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle CALAIS	Mathématiques C. S. U.
M. GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale.

Maître de Conférences adjoint.

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

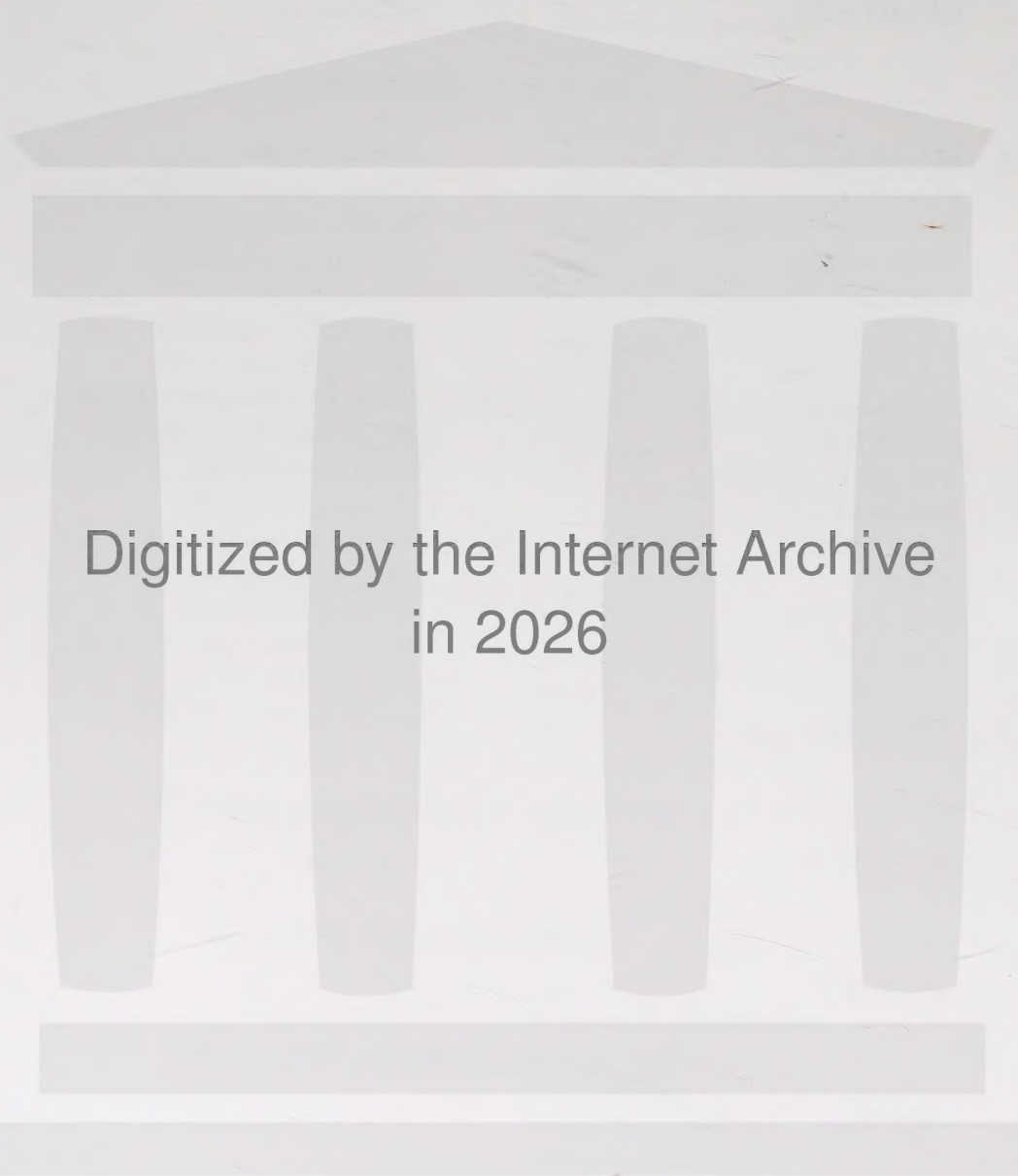
Conseiller Administratif.

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire.

M. ROUX.

=====



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553409_0020

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE
DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON .

Hommage de profonde admiration et respectueuse gratitude.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DESCOTES
CHEF DE LABORATOIRE
A L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON .

En témoignage de ma bien vive reconnaissance.

A MES PARENTS.

A MA FEMME.

A MA FILLE.

Le présent travail a été effectué de 1962 à 1965 au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il nous a sans cesse conseillé.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur G. DESCOTES pour la bienveillante attention avec laquelle il a constamment dirigé nos recherches.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur le Professeur J. CHOPIN, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Cette étude n'a pu être entreprise et menée à bien que grâce à l'aide matérielle de la Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC. Nous exprimons toute notre gratitude à Monsieur le Professeur R. PAUL, Directeur scientifique.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON dont l'enseignement et les conseils nous ont été si précieux.

Nous tenons à remercier le personnel du laboratoire de Microanalyse C.N.R.S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon et plus particulièrement Monsieur R. SEMET pour sa collaboration amicale et dévouée.

Nos remerciements s'adressent également à Madame Y. RANC pour son aide précieuse et compétente au cours de la rédaction de ce travail.

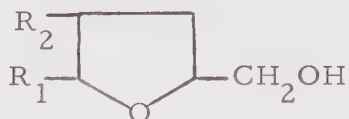
Que tous nos camarades, enfin, soient assurés de trouver ici le témoignage de notre sincère amitié et l'expression de notre profonde sympathie.

INTRODUCTION.

La déshydratation catalytique avec agrandissement de cycle de l'alcool tétrahydrofurfurylique, découverte par R. PAUL (1), a fait l'objet de nombreuses études tant sur les conditions opératoires que sur les catalyseurs susceptibles de provoquer cette réaction, l'alumine restant le plus couramment employé.

Cependant, l'étude de la déshydratation de tétrahydrofurylcarbinols substitués est demeurée assez limitée (2).

Notre travail aura donc pour but d'étendre la réaction aux dialcoyltétrahydrofurylcarbinols, préférentiellement substitués en positions 4 et 5 :



L'exposé de nos résultats sera divisé en trois parties :

- La première décrit la préparation de triols dont les groupements hydroxyle sont en position 1-2-5, du type :



- Dans la deuxième partie, nous étudierons la cyclodéshydratation de ces triols en tétrahydrofurylecarbinols substitués.

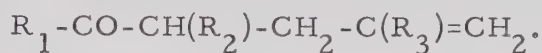
- Enfin, la troisième partie sera consacrée à la déshydratation catalytique sur alumine des dialcoyltétrahydrofurylecarbinols ainsi obtenus et à l'isomérisation sur ce même catalyseur des dihydro γ -pyrannes formés.

PREMIERE PARTIE.

PREPARATION DE TRIOLS-1,2,5
A PARTIR DE CETONES γ -ETHYLENIQUES .

CHAPITRE I .

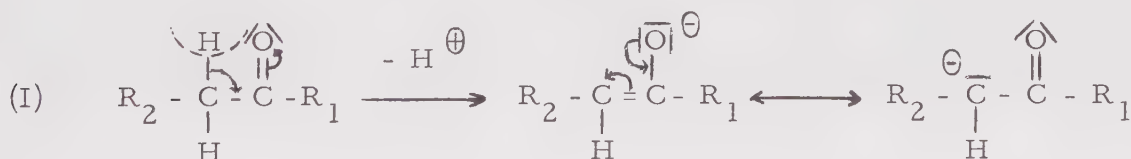
PREPARATION DE CETONES γ -ETHYLENIQUES DU TYPE :



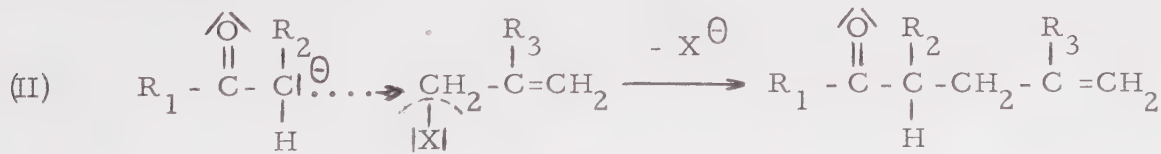
PARTIE THEORIQUE :

A - Préparation à partir de cétones.

L'alcoylation des cétones consiste à remplacer un ou plusieurs hydrogènes en α du groupement carbonyle par un groupement alcoyle. L'effet - E du carbonyle est suffisamment important pour que le proton en α se trouve labilisé et que l'ionisation puisse être obtenue (I) :



Il y a ensuite substitution de l'halogénure d'alcoyle par le carbanion formé (II) :



Le départ du proton, qui n'est pratiquement jamais spontané, est réalisable sous l'action de bases appropriées : amidure de sodium, éthylate de sodium, amylate tertiaire de sodium, tertibutylate de sodium (3), et même, dans certains cas très particuliers, la soude (4).

La méthode à l'amidure de sodium permet d'obtenir une cétone γ -éthylénique en condensant un halogénure d'allyle sur une cétone sodée, suivant le procédé original de HALLER, dans un solvant qui peut être, soit l'éther, soit le benzène suivant le degré de substitution souhaité (5, 6).

Cependant, nombreux sont les cas où l'amidure de sodium conduit à des échecs ou à des rendements très faibles. C'est le cas des cétones relativement instables à l'état de dérivé sodé comme les méthylcétones.

En particulier, en série aliphatique, l'amidure de sodium n'a donné des résultats qu'à partir de la pentanone-3. Ainsi, l'alcoylation des cétones symétriques, de condensation en carbone supérieure à 5, est aisée. L'acétone ordinaire, par contre, n'a pu être alcoylée en raison de la condensation qu'elle subit en oxyde de mésityle et isophorone.

Quant aux cétones éthyléniques, étant donné leur fragilité vis-à-vis des réactifs basiques, leur alcoylation a été peu étudiée (7).

B - Préparation à partir des esters acétylacétiques.

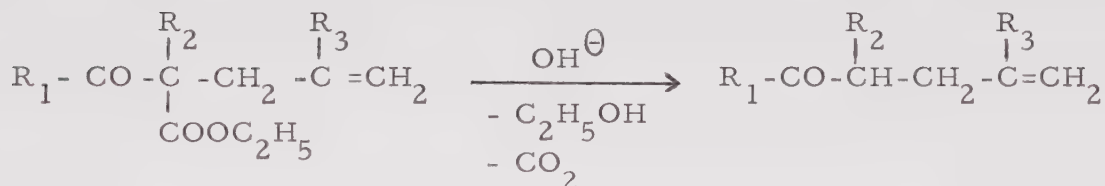
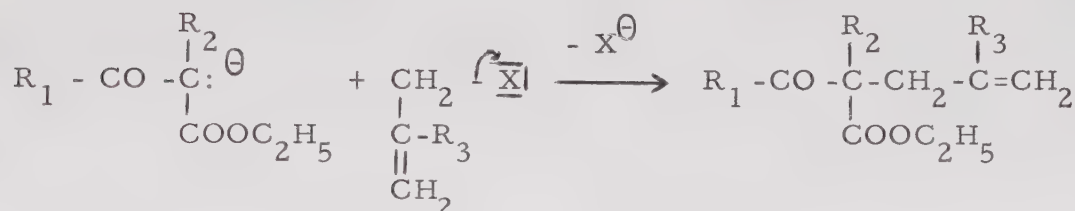
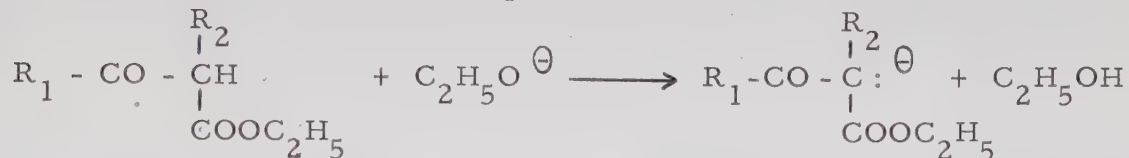
Cette méthode comprend tout d'abord la préparation de l'allyl-acétylacétate d'éthyle par le procédé classique, en opérant la condensation de l'halogénure d'allyle sur le dérivé sodé de l'ester acétylacétique soit dans l'alcool absolu (8), soit dans le benzène (9).

Puis on réalise la coupure cétonique de l'ester disubstitué obtenu au terme d'une seconde condensation, coupure qui se fait sous l'influence de réactifs alcalins tels que : la potasse aqueuse (10), la potasse alcoolique (9, 11), le carbonate de potassium (12), la baryte en solution aqueuse et à l'ébullition (13). Cette dernière méthode de décarboxylation a été modifiée par COLONGE et LAGIER (14) afin de permettre une production plus importante et plus rapide. D'autres méthodes de coupure ont été citées :

emploi de l'acide sulfurique (15), hydrolyse sous pression voisine de 100 atmosphères et entre 150-250°C (16).

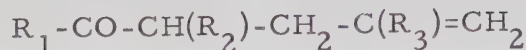
Il est à remarquer que si la coupure des esters acétylacétiques monosubstitués est très rapide, celle des esters disubstitués est de beaucoup plus difficile.

Les réactions qui se produisent sont les suivantes :



Une autre méthode paraît être avantageuse pour la préparation d'acétylacétate d'éthyle α -disubstitué : alcoylation dans l'alcool amylique par action du tertioamylate de potassium (12).

Cétones γ -éthyléniques préparées :



- la méthyl-3 hexène-5 one-2 ou méthylallylacétone ($R_1 = R_2 = CH_3$,
 $R_3 = H$).
- l'éthyl-3 hexène-5 one-2 ou éthylallylacétone ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$,
 $R_3 = H$).
- l'isopropyl-3 hexène-5 one-2 ou isopropylallylacétone ($R_1 = CH_3$,
 $R_2 = i-C_3H_7$, $R_3 = H$).
- la méthyl-5 hexène-5 one-2 ou méthallylacétone ($R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = H$).
- la méthyl-4 heptène-6 one-3 ou α -allyldiéthylcétone ($R_1 = C_2H_5$,
 $R_2 = CH_3$, $R_3 = H$).
- la phényl-3 hexène-5 one-2 ou phénylallylacétone ($R_1 = CH_3$,
 $R_2 = C_6H_5$, $R_3 = H$).

PARTIE EXPERIMENTALE.

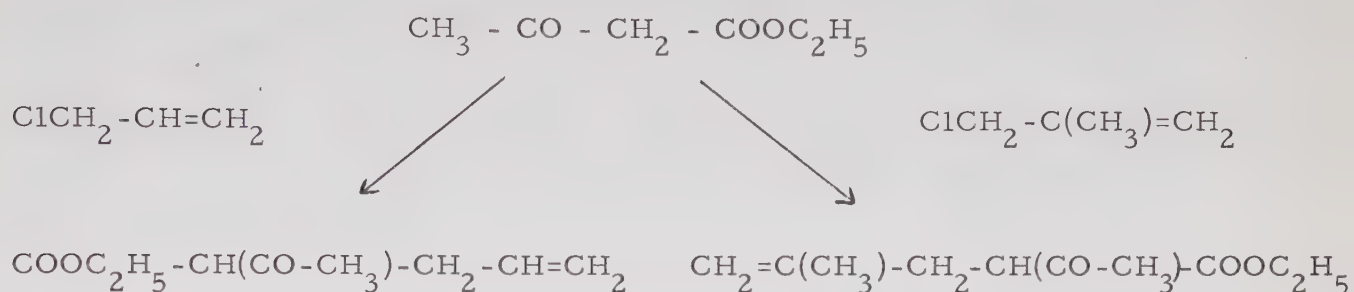
A - Préparation des esters acétylacétiques α -substitués.

Nous avons utilisé comme matières premières :

- | | |
|----------------|--|
| d'une part : | l'acétylacétate d'éthyle |
| | l' α -éthylacétylacétate d'éthyle |
| d'autre part : | le bromure d'allyle |
| | le chlorure d'allyle |

le chloro-3 méthyl-2 propène-1
l'iodure de méthyle
l'iodure d'éthyle
l'iodure d'isopropyle.

1° - Préparation de l'allylacétylacétate d'éthyle et du méthallylacétyl-
acétate d'éthyle.



Le chlorure d'allyle ou le chlorure de méthallyle est condensé sur l'acétylacétate d'éthyle.

On laisse tomber par petites fractions 46 g de sodium (2 moles) dans 720 cm³ d'éthanol absolu. Dès que le sodium a totalement disparu, on coule rapidement sous agitation, l'acétylacétate d'éthyle (2 moles), distillé au préalable, puis plus lentement le chlorure d'allyle ou de méthallyle (2 moles + 10 % en excès), séché sur chlorure de calcium et distillé.

On chauffe pendant 5-6 heures à l'ébullition de l'alcool.

L'alcool est évaporé sous vide réduit ; le résidu est repris par le minimum d'eau afin de dissoudre le sel minéral, l'ester décanté et la phase aqueuse extraite à l'éther. Après lavage de la phase étherée, on sèche sur sulfate de sodium anhydre.

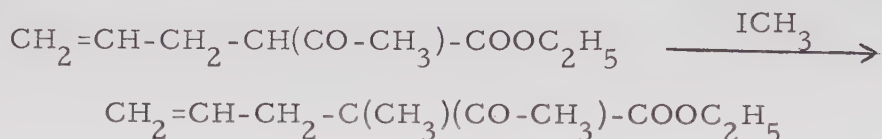
La distillation sous 11-12 mm de mercure nous a permis d'isoler respectivement :

- 265 g d'acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle (C₉H₁₄O₃) entre 86-95° ; Rdt = 78 % ; n_D²⁵ = 1,4353.

- 250 g d'acétyl-2 méthyl-4 pentène-4 oate d'éthyle (C₁₀H₁₆O₃) entre 95-108° (palier sous 12 mm : 102-103° ; n_D²⁵ = 1,4422 ; d₄²⁵ = 0,976) ; Rdt = 68 %.

Ces esters ont été préparés par de nombreux auteurs (17) (18) (19) (20) et leurs constantes sont connues.

2° - Préparation du méthylallylacétylacétate d'éthyle.



Une fois l'alcoolate de sodium préparé, comme précédemment, par dissolution de 46 g de sodium (2 moles) dans 900 cm³ d'éthanol absolu, on ajoute rapidement, sous agitation et tout en refroidissant, 2 moles (340 g) d'allylacétylacétate d'éthyle. Dans le liquide froid, et maintenu aux alentours de 15°, on coule goutte à goutte 312 g (2 moles + 10 % en excès) d'iodure de méthyle. On laisse au repos, à la température ambiante pendant 24 h.

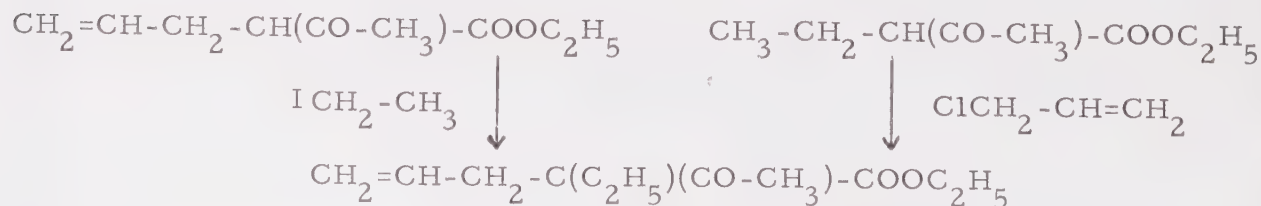
On effectue les traitements habituels.

A la distillation, on isole sous 22 mm, 300 g d'ester entre 103 et 108° (palier sous 22 mm : 105-106° : $n_D^{25} = 1,4374$; $d_4^{25} = 0,969$) Rdt = 81 %.

Le méthyl-2 acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle a été préparé entre autres par (21, 22, 23, 24).

3° - Préparation de l'éthylallylacétylacétate d'éthyle.

Nous avons préparé cet ester de deux manières différentes ayant en notre possession de l'éthylacétylacétate d'éthyle Fluka.



La première méthode est celle généralement employée (23, 25). On opère comme pour la préparation du méthylallylacétylacétate d'éthyle, mais l'iodure d'éthyle étant moins réactif que l'iodure de méthyle, il est nécessaire de laisser le mélange réactionnel pendant 48 h au repos.

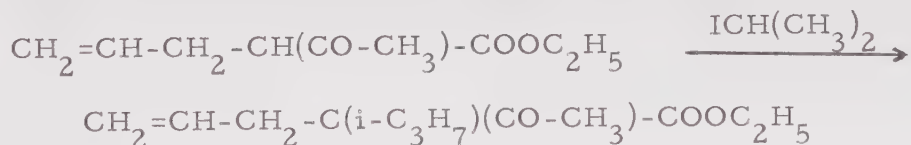
Nous avons obtenu l'ester avec un rendement de 80 %.

La deuxième méthode, inversant l'ordre d'alcoylation, avait déjà été essayée sans succès, l'ester subissant la coupure étherée en éthylallylacétate d'éthyle. Nous avons opéré comme précédemment mais, une fois l'éthylacétylacétate d'éthyle coulé très rapidement sous agitation dans l'alcoolate à 10-15°, on ajoute le chlorure d'allyle très lentement. Lorsque l'addition est terminée, le mélange est maintenu sous agitation à 15° pendant 5 h. On laisse au repos pendant 24 h, puis on neutralise par quelques cm³ d'acide chlorhydrique dilué.

Une opération portant sur 316 g (2 moles) d'éthylacétylacétate d'éthyle nous a permis d'obtenir 245 g d'éthyl-2 acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle distillant sous 12-13 mm entre 97-105°.

Palier, Eb₁₂ = 104-105° ; n_D²⁵ = 1,4420 ; d₄²⁵ = 0,968(0);
Rdt = 62 %.

4° - Préparation de l'isopropylallylacétylacétate d'éthyle.



Cet ester a déjà été préparé par COPE et coll. (25). Lorsque l'allylacétylacétate d'éthyle est converti en énolate de sodium au moyen de l'éthylate de sodium, on ajoute lentement l'iodure d'isopropyle et on porte au reflux l'alcool pendant 1/2 h. Bien que la réaction soit incomplète, on arrête afin de limiter la coupure par alcoololyse. Le rendement est de 45 %.

Dans une réaction portant sur 170 g (1 mole) d'allylacétylacétate d'éthyle, nous avons obtenu 64 g d'isopropyl-2 acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle, distillant sous 14 mm entre 114-116°.

Palier sous 14 mm : Eb = 114-115° ; $n_D^{25} = 1,4478$;
 $d_4^{25} = 0,968(6)$; Rdt = 30 %.

B - Préparation des cétones γ -éthyléniques.

1- Par saponification et décarboxylation des esters β -cétoniques α -disubstitués.

2- Par allylation des cétones sodées.

Modes opératoires -

1° - Saponification et décarboxylation des esters β -cétoniques α -disubstitués.

On porte à l'ébullition, sous une agitation vigoureuse, le mélange de l'ester et d'une solution aqueuse de soude à 7,5 % (15 % pour le méthallylacétylacétate d'éthyle), en excès d'environ 10 %.

L'alcalinité est dosée d'heure en heure par de l'acide chlorhydrique N/10 en présence de phénolphthaléine.

La réaction demande entre 4 et 15 h suivant l'ester.

La phase organique est extraite à l'éther, lavée jusqu'à neutralité et séchée sur du sulfate de sodium. Il est utile de rectifier les cétones à la colonne Hempel.

2° - Allylation des cétones sodées.

a) Préparation de la méthyl-4 heptène-6 one-3.

Cette cétone a été préparée selon le procédé classique de HALLER et BAUER (6) : action du bromure d'allyle sur la diéthylcétone sodée par l'amidure de sodium dispersé dans de l'éther anhydre.

Une fois l'amidure de sodium dispersé dans l'éther anhydre, on coule, sous agitation, la diéthylcétone, diluée de son volume d'éther, de façon à maintenir un léger reflux du solvant.

Lorsque la coulée est terminée, on maintient par chauffage léger le reflux de l'éther jusqu'à cessation presque complète du dégagement d'ammoniac.

Le bromure d'allyle, distillé au préalable, est alors coulé goutte à goutte. La vitesse de coulée doit être suffisante pour que l'éther reflue. On laisse au repos pendant 12 h.

Après avoir repris le résidu par le minimum d'eau, on décante la phase étherée, qui est lavée jusqu'à neutralité et séchée sur du chlorure de calcium.

b) Préparation de la phényl-3 hexène-5 one-2.

Par action du bromure d'allyle sur la phénylacétone en présence d'hydroxyde de sodium en poudre selon le mode opératoire de BICKING, MICKEY et CROSSLEY (4).

L'hydroxyde de sodium en poudre est placé dans un ballon fond rond surmonté d'un agitateur, réfrigérant et ampoule de coulée.

La phénylacétone est ajoutée rapidement. Le mélange est vigoureusement agité pendant 15 mn sans refroidissement. La soude se dissout partiellement et le contenu du ballon devient rouge foncé.

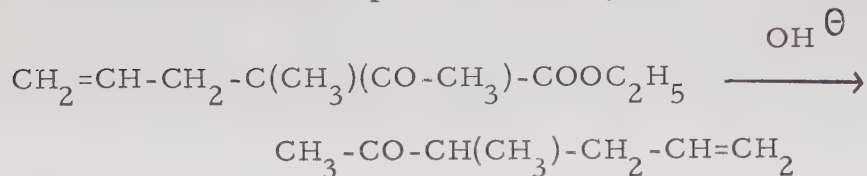
Le bromure d'allyle est ajouté goutte à goutte tandis que la température est maintenue à 30-35°. Lorsque la coulée est terminée, on supprime la réfrigération du ballon et le mélange est agité pendant 2 h. Il se produit une augmentation de température aux alentours de 40-50°. Lorsque la température baisse, on chauffe pendant 3 h au bain-marie bouillant. Pendant cette période de chauffage, le bromure de sodium précipite et la solution devient jaune-clair.

On ajoute de l'eau glacée pour dissoudre le sel minéral, et le produit huileux surnageant est extrait à l'éther. Les phases étherées sont lavées, neutralisées et séchées sur sulfate de sodium.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1° - Méthyl-3 hexène-5 one-2 $C_7H_{12}O$.

Obtenue à partir du méthyl-2 acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle.



Réactifs - Méthyl-2 acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle : 174 g (0,94 mole)
Solution aqueuse de soude à 7,5 % : 1128 cm³ (excès 10%)

Après 9 h de chauffage, nous avons isolé 83 g de cétone ;

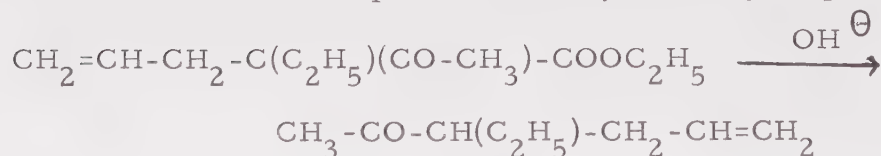
Rdt = 79 %.

Liquide incolore, mobile, odeur agréable, $Eb_{760} = 135-136^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4210$; $d_4^{25} = 0,835$; R.M. Calc. 34,26 ; Obs. 34,06.

En accord avec (23, 24).

2° - Ethyl-3 hexène-5 one-2 $C_8H_{14}O$.

Obtenue à partir de l'éthyl-2 acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle.



Réactifs - Ethyl-2 acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle : 198 g (1 mole)
Solution aqueuse de soude à 7,5 % : 1200 cm³ (excès 10%)

Après 13 h de chauffage, nous avons isolé 79 g de cétone ;

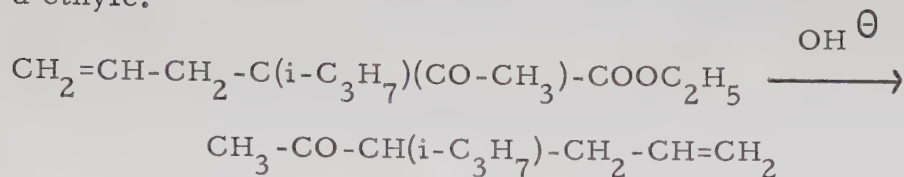
Rdt = 63 %.

Liquide incolore, mobile, odeur agréable ; $Eb_{760} = 153-154^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4265$; $d_4^{25} = 0,834$; R.M. Calc. 38,97 ; Obs. 38,82.

En accord avec (25).

3° - Isopropyl-3 hexène-5 one-2 $C_9H_{16}O$.

Obtenue à partir de l'isopropyl-2 acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle.



Réactifs - Isopropyl-2 acétyl-2 pentène-4 oate d'éthyle : 106 g (0,5 mole)
Solution aqueuse de soude à 7,5 % : 600 cm³

Après 21 h de chauffage, nous avons isolé 17 g de cétone ;
Rdt = 24 %.

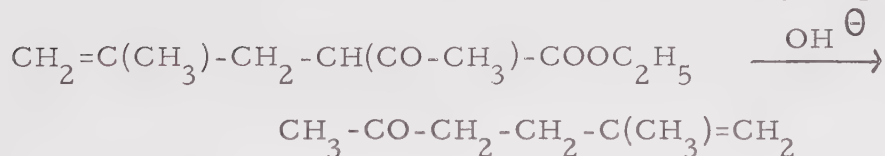
Liquide incolore, mobile, odeur agréable ; $Eb_{38} = 92-94^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4308$; En accord avec (25).

Les rendements en cétone, obtenue par cette méthode, étant trop faibles, nous avons arrêté sa fabrication.

Remarquons que COPE et coll. obtiennent l'isopropylallyl-acétone avec un rendement de 9 % à partir de l'allylacétylacétate d'éthyle.

4° - Méthyl-5 hexène-5 one-2 $C_7H_{12}O$.

Obtenue à partir de l'acétyl-2 méthyl-4 pentène-4 oate d'éthyle.



Réactifs - Acétyl-2 méthyl-4 pentène-4 oate d'éthyle : 276 g (1,5 moles)
Soude : 150 g (excès 25 %)
Eau : 850 cm³

Après 4 h de chauffage, nous avons isolé 121 g de cétone ;
Rdt = 72 %.

Liquide incolore, mobile, odeur agréable ; Rdt = 72 % ;
 $E_{b_{760}} = 147^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4285$; $d_4^{25} = 0,847$; R. M. Calc. 34,35 ; Obs.
34,10.

En accord avec (18, 26).

5° - Méthyl-4 heptène-6 one-3 $C_8H_{14}O$.

Obtenue à partir de la diéthylcétone.



Réactifs - Diéthylcétone : 86 g (1 mole)
Bromure d'allyle : 133 g (1 mole + 10 % en excès)
Amidure de sodium (à 90 %) : 43 g (1 mole)
Ether anhydre : 300 cm³

Nous avons isolé 76 g de cétone ; Rdt = 60 %.

Liquide incolore, mobile, odeur agréable ; $E_{b_{760}} = 153-154^{\circ}$;
 $n_D^{25} = 1,4260$; $d_4^{25} = 0,832$; R. M. Calc. 38,97 ; Obs. 38,86.

En accord avec (25).

6° - Phényl-3 hexène-5 one-2 $C_{12}H_{14}O$.

Obtenue à partir de la méthylbenzylcétone.



Réactifs - Méthylbenzylcétone : 134 g (1 mole)
Bromure d'allyle : 145 g (1 mole + 20 % en excès)
Soude en poudre : 44 g (1 mole + 10 % en excès)

Nous avons isolé 137 g de cétone ; Rdt = 79 %.

Liquide incolore, huileux ; $E_{b_{17}} = 124^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,5133$;

En accord avec (4) (28).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone - Cristaux orangés (alcool), F = 133-134°.

Analyse $C_{18}H_{18}O_4N_4$: Calc. % : N 15,81 ; Tr. % : 15,84.

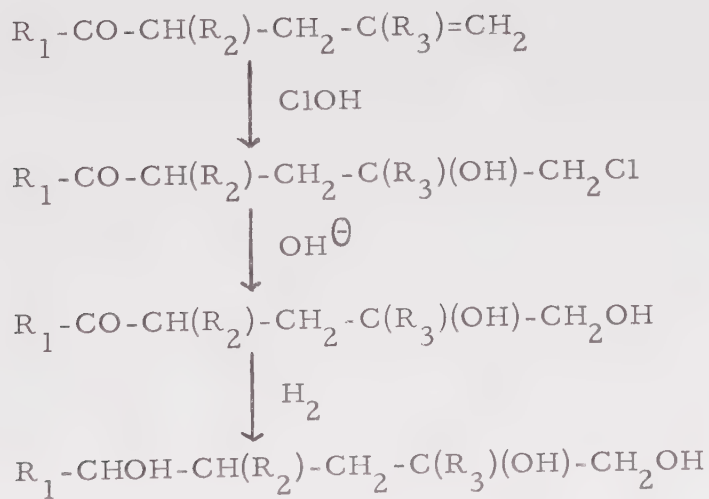
En accord avec (4).

MOUSSEON et Coll. (27) donnent pour la cétone : $Eb_{18} = 126^\circ$
et pour ce même dérivé cristallisé : F = 122-123°.

CHAPITRE II.

TRANSFORMATION DES CETONES γ -ETHYLENIQUES
EN TRIOLS-1, 2, 5.

Voie de transformation adoptée :



PARTIE THEORIQUE .

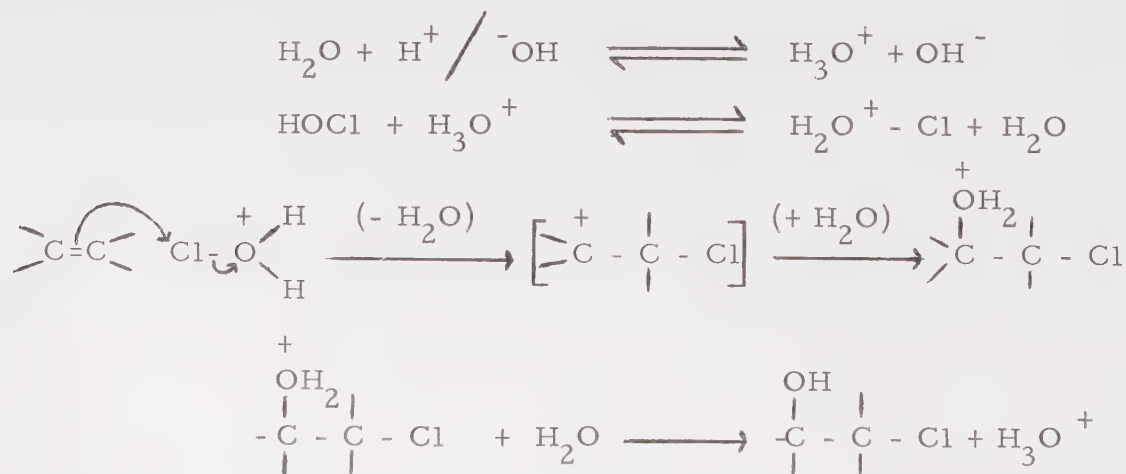
La transformation de composés éthyléniques en glycols a fait l'objet de nombreux travaux. Parmi les principaux procédés mis en oeuvre, on trouve :

- la fixation d'une molécule de brome sur la double liaison, suivie d'une saponification de la dibromhydrine obtenue (29).
- l'hydroxylation par l'eau oxygénée en présence de tétroxyde d'osmium (30, 31).
- emploi des peracides (32).
- enfin, l'addition d'acide hypochloreux sur la double liaison, suivie d'une saponification. C'est ce dernier procédé, préconisé par COLONGE et CLERC (33) pour les cétones éthyléniques que nous avons adopté.

Une étude détaillée de ces différentes méthodes a été faite (34).

A - OBTENTION DES CHLORHYDRINES D' α -GLYCOLS.

L'acide hypochloreux est un acide très faible donc peu dissocié. Le mécanisme de son addition sur une double liaison fait intervenir un ion carbonium intermédiaire :



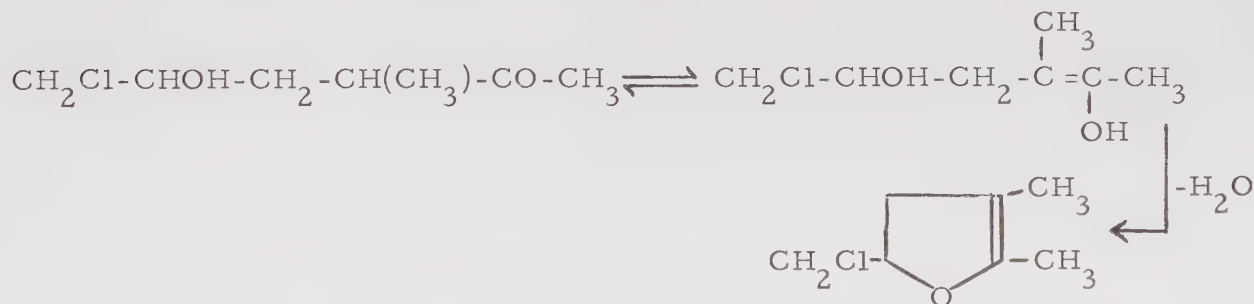
L'attaque électrophile de l'ion chlorinium conduit au carbocation le plus substitué dans le cas d'une double liaison non symétrique. Si les deux atomes de carbone sont également substitués, le chlore se fixe de préférence sur celui qui est le plus près de l'extrémité de la chaîne.

Le groupement carbonyle dans les cétones γ -éthyléniques, de par son éloignement de la double liaison, n'influe pas sur le sens de la fixation.

Les chlorhydrines des cétones éthyléniques préparées précédemment ne sont pas distillables sans subir des transformations et des décompositions.

CLERC (24), en essayant d'isoler la chlorhydrine de la méthyl-3 hexène-5 one-2, constata l'existence de produits cycliques. Selon cet auteur, il y aurait cyclisation spontanée, avec perte d'une molécule d'eau par la chlorhydrine (la fonction cétone fonctionnant sous sa forme énolique dans le milieu réactionnel), ce qui donnerait principalement le diméthyl-4,5 chlorométhyl-2 dihydro-2,3 furanne avec un rendement de 45 %.

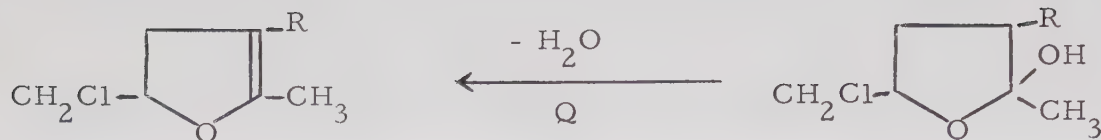
Aucune constante n'est donnée.



Nous avons étudié deux des chlorhydrines préparées :

- la chloro-1 méthyl-4 hexanol-2 one-5
- la chloro-1 éthyl-4 hexanol-2 one-5.

Nous avons constaté que la déshydratation ne se produit qu'à la distillation. Ce qui permet de supposer que la chlorhydrine linéaire est en équilibre avec son héli-acétal interne (les γ -hydroxyaldéhydes sont essentiellement cycliques) qui se déshydraterait spontanément à la distillation sous l'influence du chauffage.



Le test à l'eau de brome est positif, et les spectres infrarouges présentent une forte bande d'absorption à $1710-15 \text{ cm}^{-1}$ qu'il faudrait attribuer à la vibration de valence de la double liaison tétra-substituée puisqu'il est impossible d'obtenir un dérivé cristallisé de la fonction cétonique ou aldéhydique.

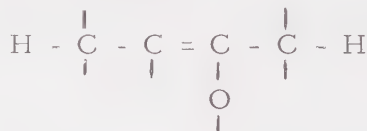
La littérature rapporte quelques cas de déplacement de la vibration de valence éthylénique vers les $1715-20 \text{ cm}^{-1}$ avec intensification de l'absorption. Ce serait le cas, notamment, lorsqu'il y a substitution par un groupe électronégatif d'une manière non symétrique telle que $(\text{R}_1, \text{R}_2)\text{C}=\text{C}(\text{OMe})_2$ (35, 36, 37, 38).

Les spectres ultraviolets éliminent d'ailleurs la possibilité d'un groupement carbonyle et présentent, par contre, une grande similitude avec le spectre ultraviolet du méthyl-2 dihydro-4, 5 furanne publié par EGLINTON et coll. (39) pour lequel :

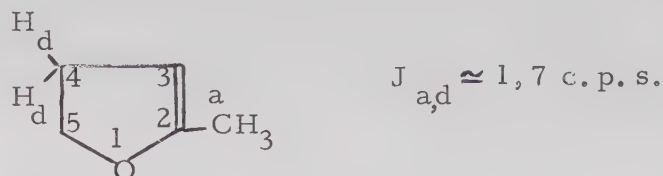
$$\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ m}\mu \quad ; \quad \epsilon_{\text{max}} = 6000$$

Les spectres de résonance magnétique nucléaire confirment enfin la structure supposée. Ils montrent en particulier l'absence de protons éthyléniques et permettent de retrouver le couplage homoallylique étudié par GAGNAIRE (44) dans des composés dihydrofuranniques et dihydropyranniques.

Le couplage homoallylique se rencontre dans les systèmes comportant notamment un oxygène en α de la double liaison, et se nomme ainsi parce qu'il se produit à travers une double liaison et quatre liaisons simples symétriquement réparties :

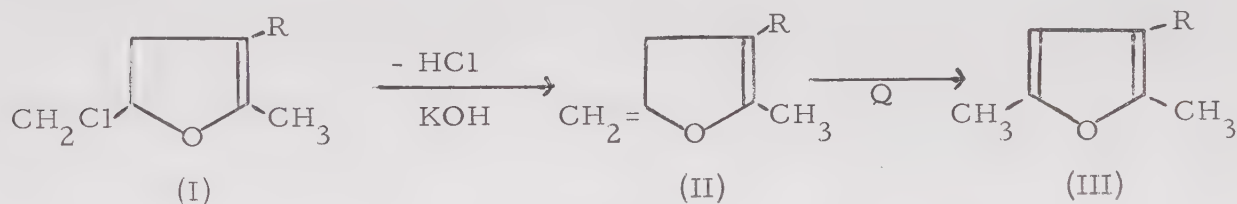


Pour le méthyl-2 dihydro-4,5 furanne, le couplage homo-allylique entre les 3 protons équivalents du méthyle et les deux protons équivalents en position 4 est de l'ordre de 1,7 c.p.s. (44) :



Dans notre étude, nous avons trouvé un couplage d'environ 1,9-2 c.p.s.

Les essais de preuve de structure chimiques se sont soldés par des échecs. Nous avons envisagé, en particulier, la déchlorhydratation sur potasse des dihydrofurannes chlorométhylés (I) afin d'obtenir les méthylènes dihydrofurannes correspondants (II) qui s'isomérisent par simple chauffage en méthylfurannes connus (III) :



Ces essais n'ont pu être menés à bien.

B - SAPONIFICATION DES CHLORHYDRINES - OBTENTION DE TRIOLS-1,2,5.

KABLUKOW (40), puis HIBBERT et TIMM (41), ayant soumis à l'action d'une solution basique la chlorhydrine de l'allylacétone, obtinrent non le cétdiol mais un composé à point d'ébullition plus bas ayant perdu une molécule d'eau. Les conditions de saponification étaient, en effet, trop rigoureuses : chauffage pendant plusieurs jours avec du carbonate de baryum ou pendant 26 h avec une solution à 5 % de carbonate de potassium.

COLONGE et CLERC (33), en opérant sous des conditions plus douces : chauffage de 2 h avec une solution de carbonate de potassium à 10 %, obtinrent l'hexanediol-1,2 one-5 avec un rendement de 45 %.

- Dans une première étape, nous avons préparé les cétdiols en traitant les chlorhydrines brutes correspondantes par une solution aqueuse de carbonate de potassium.

Le cétdiol est ensuite hydrogéné catalytiquement sur nickel de Raney.

- Dans une deuxième étape, nous avons hydrogéné directement le produit brut de saponification.

En n'isolant pas les cétdiols qui, instables, subissent de fortes décompositions à la distillation, le rendement final en triol a été notablement augmenté.

Nous avons subi un échec dans la préparation du phényl-4 hexanediol-1,2 one-5. Le produit de saponification se décompose fortement à la distillation, et la plus grande partie du composé se résinifie dans le bouilleur. On ne peut mettre en évidence aucun palier.

Le tableau (I), ci-dessous, résume les rendements obtenus dans les différentes opérations.

Tableau I.

Triols-1,2,5 $\begin{array}{c} R_2 \quad R_3 \\ \quad \\ R_1 - CH - CH_2 - C - CH_2 OH \\ \quad \\ OH \quad OH \end{array}$	Rdt en cétdiol %	Rdt de l'hydrogénation %	Rdt global %	Rdt global obtenu sur les produits bruts %
$R_1 = R_2 = CH_3 ; R_3 = H$	54	70	~38	68
$R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5 ; R_3 = H$	50	75	37	64
$R_1 = C_2H_5 ; R_2 = CH_3 ; R_3 = H$	59	76	45	60
$R_1 = R_3 = CH_3 ; R_2 = H$	-	-	-	57

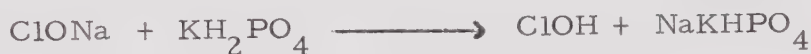
PARTIE EXPERIMENTALE.

A - PREPARATION DES CHLORHYDRINES DES CETONES

γ -ETHYLENIQUES.

L'acide hypochloreux est préparé selon COLONGE et CUMET (42), par action de l'hypochlorite de sodium (extrait de javel commercial) sur le phosphate monopotassique.

Le phosphate monopotassique est employé préférentiellement au phosphate monosodique car il est pratiquement anhydre :



Mode opératoire général -

Au mélange de la cétone γ -éthylénique (0,5 mole), de 88 g de phosphate monopotassique (0,5 mole + 30 % en excès), et de 250 cm³ d'eau, refroidi au-dessous de 0° par un mélange glace-sel, on ajoute goutte à goutte, tout en agitant 250 cm³ d'une solution d'hypochlorite de sodium commercial dont le titre varie entre 47 et 50 degrés chlorométriques (2,1-2,23 moles/l) soit avec un excès minimum de 5 %.

L'addition est suffisamment lente pour que la température du mélange réactionnel n'excède pas 0°.

Quand toute la solution d'hypochlorite a été ajoutée, ce qui demande environ 1 h, on maintient l'agitation pendant 1 h, puis on laisse le mélange revenir lentement à la température ambiante avant de détruire l'excès d'oxydant par addition ménagée de bisulfite de sodium.

Après filtration sur bûchner du phosphate dibasique formé, le filtrat est extrait par trois portions de 100 cm³ d'éther ayant servi au lavage du sel minéral.

Les couches étherées, incolores, sont réunies, lavées à la saumure et séchées sur carbonate de potassium.

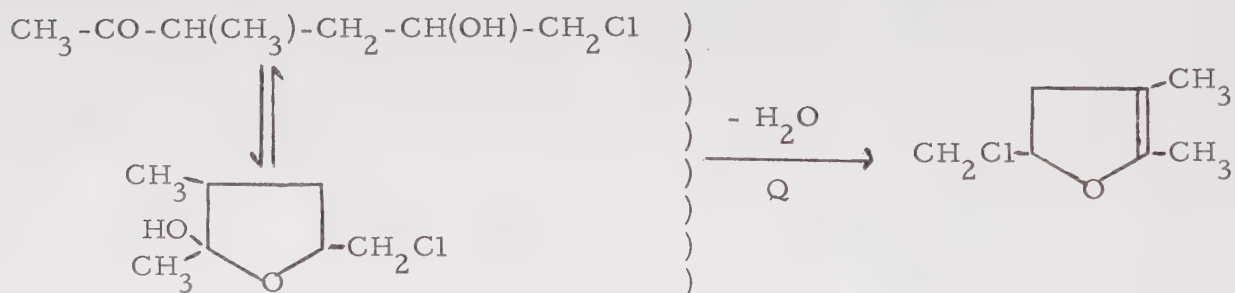
Le solvant chassé, on obtient un liquide sirupeux, incolore, qui rosit puis brunit rapidement.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1° - Action de l'acide hypochloreux sur la méthyl-3 hexène-5 one-2.

L'acide hypochloreux s'additionne sur la double liaison pour donner la chlorhydrine correspondante.

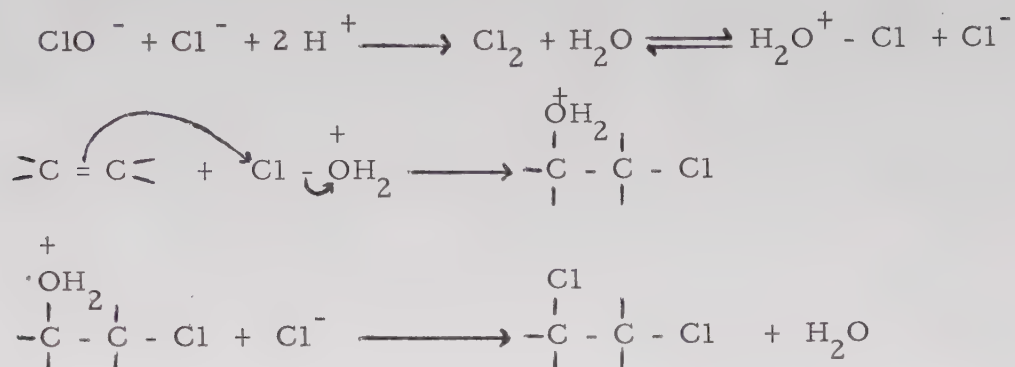
A la distillation, il y a déshydratation et formation d'un dérivé dihydrofurannique :



Une opération portant sur 56 g de cétone (0,5 mole) , nous a donné à la distillation les fractions suivantes :

14mm /Hg	1 - < 60° : 6,8 g	eau + méthyl-3 hexène-5 one-2
	2 - 60-64° : 36 g	composé dihydrofurannique brut ; Rdt = 49 %
	3 - 64-100° : 3,2 g (décomposition)	
	4 - Résidu : 15 g	

Le résidu contient du chlore en quantité notable, il pourrait être constitué du dérivé dichloré peu stable provenant d'une dismutation de l'eau de javel en milieu acide :



La fraction 2 - est séchée sur carbonate de potassium et redistillée.

Le produit obtenu ne donne qu'un pic en chromatographie en phase vapeur sur :

- colonne silicone rubber SE 30 (20 %) , en programmation de température de 7,5°/mn ; la température du four à l'injection étant de 120°C.

- colonne carbowax 20 M (20 %) à 160°.

Diméthyl-4,5 chlorométhyl-2 dihydro-2,3 furanne $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$

Obtenu en rectifiant la fraction : $\text{Eb}_{14} = 60-64^\circ$; Rdt = 37 %.

Liquide incolore, mobile, odeur légèrement mentholée ;

$\text{Eb}_{14} = 63^\circ$; $n_D^{25} = 1,4681$; $d_4^{25} = 1,064$; R.M. Calc. 38,56 ; Obs. 38,31.

Analyse $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$: Calc. % : C 57,34 H 7,56
Tr. : 57,28 7,67.

CLERC (34) donne : $\text{Eb}_{13} = 61^\circ$.

Le spectre I.R. (spectre N° 1, p. 114), présente les bandes d'absorption caractéristiques :

- des vibrations de valence C-H symétriques et asymétriques dans les groupes CH_3 , CH_2 :

$$2950 \text{ cm}^{-1} \text{ F}, 2860 \text{ cm}^{-1} \text{ F}, 2925 \text{ cm}^{-1} \text{ FF}.$$

- des vibrations de déformation C-H dans les groupements CH_2 , CH_3 , CH :

$$1455 \text{ cm}^{-1} \text{ F}, 1445 \text{ cm}^{-1} \text{ F}, 1390 \text{ cm}^{-1} \text{ F}.$$

- des vibrations de valence C-Cl :

$$\sim 745 \text{ cm}^{-1} \text{ F}.$$

- des vibrations de la structure hétérocyclique :

$$1130 \text{ cm}^{-1} \text{ F}, 1200 \text{ cm}^{-1} \text{ FF}, 1225 \text{ cm}^{-1} \text{ FF}, 1255 \text{ cm}^{-1} \text{ (M)}$$

- des vibrations de valence C=C fortement déplacées : $1715 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$.

Le spectre U.V. - est semblable à celui de l'éthyl-4 méthyl-5 chloro-méthyl-2 dihydro-2,3 furanne étudié plus loin.

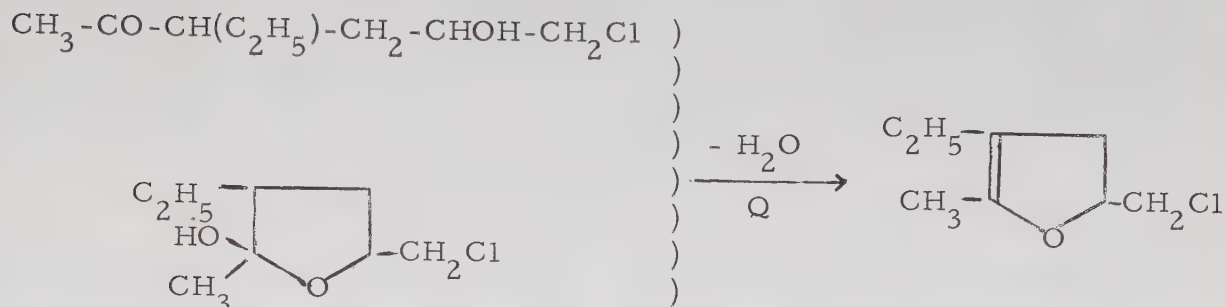
Il n'est pas possible de préciser exactement la longueur d'onde d'absorption qui est à la limite de résolution de l'appareil utilisé

$$\lambda_{\text{max. apprécié}}^{\text{cyclohexane}} \simeq 195\text{-}200 \text{ m}\mu ; \quad \epsilon_{\text{max. apprécié}} \simeq 6.000$$

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (Spectre n° I, p. 124) présente les mêmes déplacement chimiques pour les différents groupes que le spectre N° II, étudié en détail, avec à $\delta \simeq 1 \text{ p.p.m.}$ les 3 protons du groupe méthyle en position 4 (singulet).

2 ° - Action de l'acide hypochloreux sur l'éthyl-3 hexène-5 one-2.

La chlorhydrine obtenue se déshydrate à la distillation :



Une opération portant sur 63 g de cétone (0,5 mole) nous a donné les fractions suivantes à la distillation :

16 mm/Hg	1 - < 70°	: 12,2 g	eau + éthyl-3 hexène-5 one-2
	2 - 72-78°	: 50,4 g	composé dihydrofurannique brut; Rdt = 63 %.
	3 - > 80°	: 2 g	(décomposition)
	4 - résidu	: 8 g	

La fraction 2 est séchée sur carbonate de potassium et rectifiée en présence de bicarbonate de sodium.

L'étude chromatographique en phase vapeur, sur colonne carbowax 20 M (20 %), à 170°, indique une pureté de 97 %.

Ethyl-4 méthyl-5 chlorométhyl-2 dihydro-2,3 furanne $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$.

Obtenu en rectifiant la fraction $\text{Eb}_{16} = 72-78^\circ$; Rdt = 47 %.

Liquide incolore, odeur légèrement mentholée ; $\text{Eb}_{15-16} = 77^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4645$; $d_4^{25} = 1,021$; R. M. Calc. 43,27 ; Obs. 43,45.

Analyse $C_8H_{13}OCl$: Calc. % : C 59,81 H 8,15
Tr. : 60,46 8,10.

Le spectre I.R. - (Spectre N° 2, p. 114) présente les bandes d'absorption caractéristiques :

- des vibrations de valence C-H, symétriques et asymétriques, dans les groupes CH_3 , CH_2 :

2950 cm^{-1} FF, 2860 cm^{-1} FF, 2920 cm^{-1} FF.

- des vibrations de déformation C-H dans les groupements CH_2 , CH_3 , CH :

1460 cm^{-1} F, 1440 cm^{-1} F, 1390 cm^{-1} FF.

- des vibrations de valence C-Cl : $\sim 745\text{ cm}^{-1}$ F.

- des vibrations de la structure hétérocyclique :

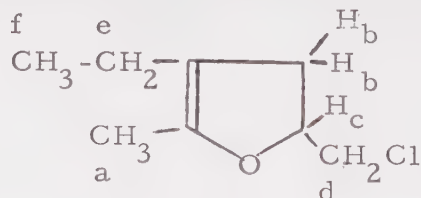
1130 cm^{-1} F, 1190 cm^{-1} FF, 1220 cm^{-1} FF, 1250 cm^{-1} F.

- des vibrations de valence C=C fortement déplacées : 1710 cm^{-1} F.

Le spectre U.V. - réalisé avec un spectrophotomètre BECKMAN, type D.B., présente les caractéristiques suivantes :

$\lambda_{\text{max.}}^{\text{cyclohexane}} = 205\text{ m}\mu$; $\epsilon_{\text{max}} = 6100$.

Le spectre R.M.N. - (Spectre n° II , page 124) se présente comme suit:



$\delta = 0,95$ p.p.m.

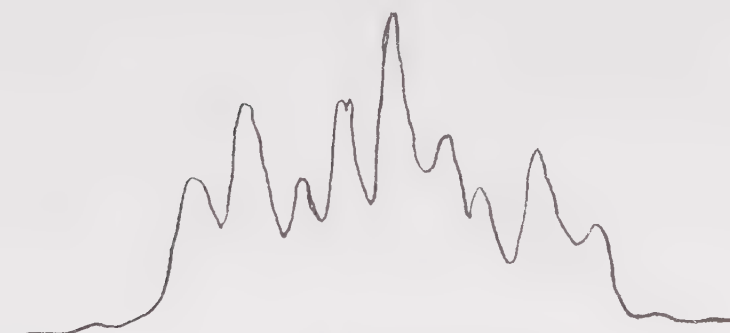
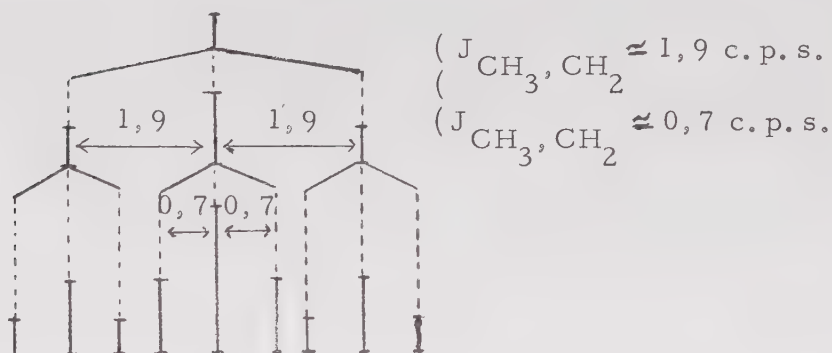
3 protons (triplet : 1, 2, 1) pour les trois protons de "f" couplés aux deux protons de "e"
($J_{f,e} = 7$ c.p.s.)

$\delta = 1,65$ p.p.m.

3 protons pour les trois hydrogènes de "a" qui devraient être sous la forme d'un singulet. En fait, 3 bandes ayant une allure de triplet dues au couplage homoallylique ab ($J_{a,b} \approx 1,9$ c.p.s.).

Ce couplage étudié par (44) a été décrit dans la partie théorique.

L'étude en structure fine montre que chacun des pics est redécomposé en 3, ce qui est dû au couplage homoallylique supplémentaire a,e ($J_{a,e} \approx 0,7$ c.p.s.).

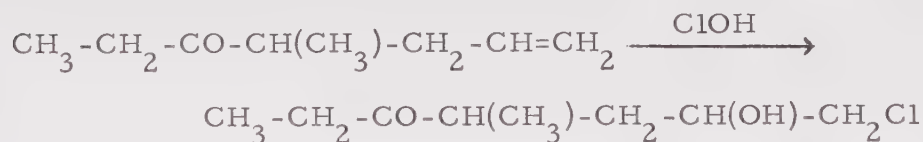


$\delta = 1,65$ p.p.m.

$\delta = 2 \text{ p. p. m.}$	2 protons (quadruplet 1, 3, 3, 1) pour les deux protons de "e" couplés aux trois protons de "f" ($J_{e,f} = 7 \text{ c. p. s.}$)
$\delta = 2,6 \text{ p. p. m.}$	2 protons (multiplet) pour les deux protons de "b" couplés au proton "c"
$\delta = 3,5 \text{ p. p. m.}$	2 protons sous forme d'un multiplet pour les deux protons de "d" (non équivalents) couplés au proton "c".
$\delta = 4,5 \text{ p. p. m.}$	1 proton sous forme d'un multiplet pour le proton "c" couplé aux deux protons de "b" et aux deux protons de "d".

3 ° - Action de l'acide hypochloreux sur la méthyl-4 heptène-6 one-3.

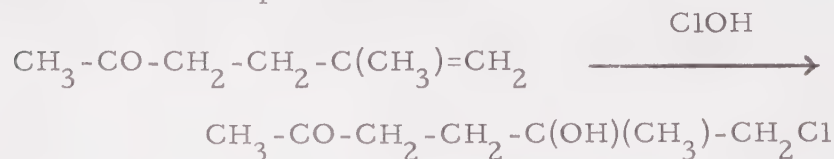
La chlorhydrine obtenue se déshydrate à la distillation. Nous n'avons pas fait l'étude du produit de déshydratation.



Une opération portant sur 63 g de cétone (0,5 mole) nous a donné, après élimination de l'éther d'extraction, 84 g d'un produit sirupeux, incolore, brunissant rapidement.

4 ° - Action de l'acide hypochloreux sur la méthyl-5 hexène-5 one-2.

La chlorhydrine se décomposant à la distillation, on traite directement le produit brut :



En traitant 56 g de cétone (0,5 mole) par l'acide hypochloreux, nous avons obtenu 79 g d'un produit brut, sirupeux, incolore qui brunit rapidement.

B - SAPONIFICATION DES CHLORHYDRINES.

Mode opératoire général -

Le résidu de l'opération précédente, portant sur 0,5 mole de cétone éthylénique, est chauffé avec une solution de 38 g de carbonate de potassium (10 % en excès) dans 340 cm³ d'eau.

L'évolution de la réaction est suivie d'heure en heure en dosant l'alcalinité du milieu par l'acide chlorhydrique N/10.

Au bout de 3 à 12 h de chauffage suivant le composé traité, la phase supérieure a disparu presque complètement et la réaction est terminée.

Après neutralisation à pH 8-9, l'eau est chassée sous vide réduit. On récupère alors par hydrodistillation un peu de la cétone éthylénique de départ n'ayant pas réagi.

Le résidu est repris à l'alcool et le sel minéral filtré sur bûchner est lavé par 4 portions de 50 cm³ d'alcool.

La solution alcoolique est, soit distillée pour isoler le cétodiol, soit hydrogénée directement.

La décomposition, à la distillation, du produit de saponification, est importante et le cétodiol ne peut être obtenu très pur.

Il reste un résidu brun, goudronneux.

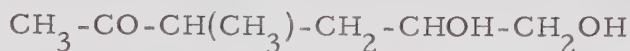
Résultats expérimentaux.

Les cétodiols obtenus sont des produits hygroscopiques, instables en milieu acide. Ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu dans l'éther.

Nous n'avons jamais pu obtenir de dérivés cristallisés. Les benzoates et les paranitrobenzoates sont des huiles ou des pâtes non purifiables ; les semicarbazones ne précipitent pas.

Le test des α -glycols (oxydation par l'acide periodique) est positif.

1 - Méthyl-4 hexanediol-1,2 one-5 $C_7H_{14}O_3$.

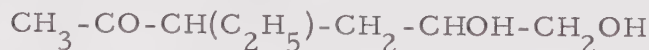


Obtenu en rectifiant la fraction : $Eb_2 = 120-124^\circ$ (en présence de carbonate de potassium) ; Rdt = 54 %.

Liquide incolore, visqueux ; $Eb_{1,6} = 126^\circ$; $n_D^{25} = 1,4650$.

Analyse $C_7H_{14}O_3$:	Calc. % :	C	57,51	H	9,65
	Tr.	:	58,34		9,62.

2 - Ethyl-4 hexanediol-1,2 one-5 $C_8H_{16}O_3$.

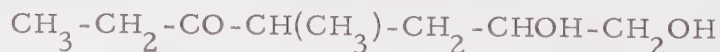


Obtenu en rectifiant la fraction $Eb_{2,8} = 129-135^\circ$ (en présence de carbonate de potassium) ; Rdt = 50 %.

Liquide incolore, visqueux ; $Eb_{1,2} = 120^\circ$; $n_D^{25} = 1,4677$.

Analyse $C_8H_{16}O_3$:	Calc. % :	C	59,98	H	10,07
	Tr.	:	61,12		9,86.

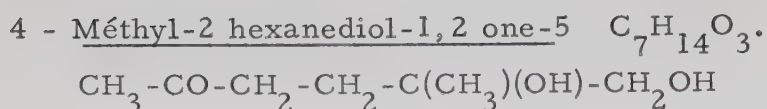
3 - Méthyl-4 heptanediol-1,2 one-5 $C_8H_{16}O_3$.



Obtenu en rectifiant la fraction $Eb_{0,7} = 113-115^\circ$ (en présence de carbonate de potassium) ; Rdt = 59 %.

Liquide incolore, visqueux ; $Eb_{0,5} = 117^\circ$; $n_D^{25} = 1,4641$.

Analyse $C_8H_{16}O_3$:	Calc. % :	C	59,98	H	10,07
	Tr.	:	60,05		10,00.



Nous n'avons pas isolé ce cétdiol, déjà préparé par COLONGE et CLERC (33). Nous avons hydrogéné directement le produit brut.

C - HYDROGENATION DES CETODIOLS.

Mode opératoire général -

Le cétdiol isolé, ou la solution alcoolique du produit brut, est hydrogéné dans l'éthanol en présence de nickel Raney.

Afin d'augmenter la vitesse d'hydrogénation, lente à la pression atmosphérique, on ajoute quelques dixièmes de millilitre de soude 10 N comme le préconisent DELEPINE et HOREAU (43) pour les composés carbonylés, cétoalcools en particulier.

Dans un premier temps, l'hydrogénation est conduite sous chauffage ($t^\circ \sim 60^\circ$), puis lorsque la vitesse d'absorption diminue, on termine à la température ambiante après avoir rajouté une nouvelle charge de soude.

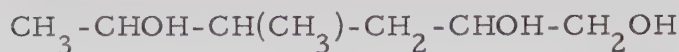
L'hydrogénation est assez longue mais les rendements sont très acceptables.

Résultats expérimentaux.

Les triols obtenus sont des liquides très visqueux, se vitrifiant sous l'action du froid mais ne cristallisant pas.

Ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool, très peu dans l'éther.

I - Méthyl-4 hexanetriol-1,2,5 $C_7H_{16}O_3$.



a - Hydrogénation du méthyl-4 hexanediol-1,2 one-5 pur.

Réactifs - Méthyl-4 hexanediol-1,2 one-5 : 14,6 g (0,1 mole)
Alliage de Raney : 10 g
Ethanol 100° G. L. : 100 cm³
Soude 10 N : 0,2 cm³

Volume d'hydrogène théorique : 2,2 l ; absorbé : 1,7 l en 4 h.

Sous une pression de 1,3 mm, on distille 10,5 g de triol à 154° ; le rendement en produit pur est de 70 %.

b - Hydrogénation du produit brut de saponification.

Réactifs - (Cétodiol brut : 10 g
(Méthyl-3 hexène-5 one-2 de départ: 83 g (0,74 mole)
Ethanol 95° G. L. : 750 cm³
Soude 10 N : 1,5 cm³
Alliage de Raney : 55 g

Volume d'hydrogène théorique : 16,6 l ; absorbé : 11 l en 9 h 30.

Sous une pression de 0,8 mm, on distille 75 g de triol entre 148-154°.

Le rendement calculé à partir de la cétone est de 68 %.

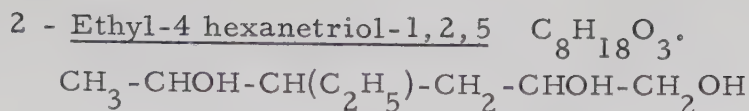
Liquide incolore, très visqueux, ne cristallisant pas ;

Eb_{1,8} = 158° ; $n_D^{25} = 1,4725$.

Analyse $C_7H_{16}O_3$: Calc. % : C 56,73 H 10,88
Tr. : 56,31 10,65.

Triester p-nitrobenzoïque - Cristaux blanc-ivoire (benzène - bain de mercure) ; F = 150°.

Analyse $C_{28}H_{25}O_{12}N_3$: Calc. % : N 7,06 ; Tr. % : 7,05.



a - Hydrogénation de l'éthyl-4 hexanediol-1,2 one-5 pur.

Réactifs - Ethyl-4 hexanediol-1,2 one-5 : 16 g (0,1 mole)
 Alliage de Raney : 10 g³
 Ethanol 100° G.L. : 100 cm³
 Soude 10 N : 0,3 cm³

Volume d'hydrogène théorique : 2,2 l ; absorbé : 1,9 l en 3 h 30.

Sous une pression de 2,6 mm, on distille 12 g de triol entre 176-177° ;
 le rendement en produit pur est de 75 %.

b - Hydrogénation du produit brut de saponification.

Réactifs - (Cétodiol brut :
 (Ethyl-3 hexène-5 one-2 de départ : 117 g (0,92 mole)
 Alliage de Raney : 70 g³
 Ethanol 95° G.L. : 650 cm³
 Soude 10 N : 2 cm³

Volume d'hydrogène théorique : 20,8 l ; absorbé : 13,1 l en 14 h.

Sous une pression de 2,7 mm, on distille 95 g de triol entre 176-177°.
 Le rendement calculé par rapport à la cétone éthylénique est de 64 %.

Liquide incolore, très visqueux ; limpide à chaud, trouble
 à froid, mais ne cristallisant pas ; $Eb_{1,8} = 165^\circ$; $n_D^{25} = 1,4733$.

Analyse $C_8H_{18}O_3$: Calc. % : C 59,23 H 11,18
 Tr. : 59,24 10,95.

Triester p-nitrobenzoïque - Cristaux blanc-ivoire (benzène-bain de
 mercure), F = 97-98°.

Analyse $C_{29}H_{27}O_{12}N_3$: Calc. % : N 6,89 ; Tr. % 6,88.

3 ° - Méthyl-4 heptanetriol-1,2,5 $C_8H_{18}O_3$.



a - Hydrogénation du méthyl-4 heptanediol-1,2 one-5 pur

Réactifs - Méthyl-4 heptanediol-1,2 one-5 : 30 g (0,19 mole)
Alliage de Raney : 14 g₃
Ethanol 100° G.L. : 150 cm₃
Soude 10 N : 0,4 cm₃

Volume d'hydrogène théorique : 4,2 l ; absorbé : 3,8 l en 5 h.

Sous une pression de 1,8 mm, on distille 23 g de triol entre 155-157°.

Le rendement en produit pur est de 76 %.

b - Hydrogénation du produit brut de saponification.

Réactifs - (Cétodiol brut
(Méthyl-4 heptène-6 one-3 de départ : 126 g (1 mole)
Alliage de Raney : 80 g₃
Ethanol 95° G.L. : 600 cm₃
Soude 10 N : 2 cm₃

Volume d'hydrogène théorique : 22,4 l ; absorbé : 13,9 l en 15 h.

Sous une pression de 1,6 mm, on distille 97 g de triol entre 155-158°.

Le rendement calculé par rapport à la cétone est de : 60 %.

Liquide incolore, très visqueux, ne cristallisant pas.

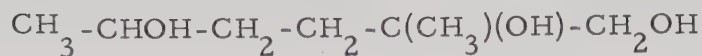
$Eb_{0,7} = 140^\circ$; $n_D^{25} = 1,4746$.

Analyse $C_8H_{18}O_3$: Calc. % : C 59,23 H 11,18
Tr. : 59,30 11,16.

Triester p-nitrobenzoïque - Cristaux blanc-ivoire (benzène- 1/3 -
éthanol 2/3) ; F (bain de mercure) = 132-133°.

Analyse $C_{29}H_{27}O_{12}N_3$: Calc. % : N 6,89 ; Tr. % : 7,05.

4 - Méthyl-2 hexanetriol-1,2,5 $C_7H_{16}O_3$.



Obtenu uniquement par hydrogénation directe du produit brut de saponification.

Réactifs - (Cétodiol brut

(Méthyl-5 hexène-5 one-2 de départ	: 56 g (0,5 mole)
Alliage de Raney	: 40 g ₃
Ethanol 95° G.L.	: 250 cm ³
Soude 10 N	: 1 cm ³

Volume d'hydrogène théorique : 11,2 l ; absorbé : 7,25 l en 6 h.

Sous une pression de 0,9 mm, on distille 42 g de triol entre 137-140° .
Le rendement calculé par rapport à la cétone éthylénique est de 57 %.

Liquide incolore, très visqueux, ne cristallisant pas ;

$Eb_{0,9} = 140^\circ$; $n_D^{25} = 1,4754$.

Analyse $C_7H_{16}O_3$: Calc. % :	C	56,73	H	10,88
Tr.	:	56,66	:	10,87.

Il nous a été impossible d'obtenir le triester p-nitrobenzoïque.

COLONGE et CLERC (33) donnent pour ce triol : $Eb_3 = 144-45^\circ$.

DEUXIEME PARTIE.

CYCLODESHYDRATATION DES TRIOLS-1,2,5 .

PARTIE THEORIQUE.

BIBLIOGRAPHIE.

De par la position de leurs fonctions alcool, il semble que les triols-1,2,5 doivent se cycliser, sous l'action d'agents déshydratants, pour donner soit un composé furannique, soit un composé pyrannique.

MARKOWNIKOW et KABLUKOW (45), après avoir traité l'hexanetriol-1,2,5 par l'acide iodhydrique, constatèrent la formation d'un produit de déshydratation mais ne donnèrent aucune précision sur la nature du produit formé.

COLONGE et CLERC (46), lors du traitement en milieu acide des :

- diméthyl-2,3 hexanetriol-2,3,6
- éthyl-3 hexanetriol-2,3,6
- méthyl-2 hexanetriol-1,2,5

obtinrent de nombreux produits de déshydratation parmi lesquels ils mirent en évidence des composés furaniques à l'exclusion de tout cycle pyrannique. La réaction se fait donc exclusivement entre les deux fonctions alcool en position 1-4.

Des nombreux travaux effectués sur la déshydratation en milieu acide des γ -glycols, il ressort qu'il n'y a pas formation intermédiaire d'un alcool γ -éthylénique, suivie de la création d'un pont époxydique entre la fonction alcool restante et le carbone le plus substitué de la double liaison éthylénique.

En effet, RUPE et SCHLOCHOFF (47), lors de l'isomérisation en milieu acide, du méthyl-6 heptène-5 ol-2 en époxyde-1,5

L'acide paratoluènesulfonique permet d'obtenir avec d'excellents rendements des produits très purs.

2° - Produits formés - Mécanisme réactionnel.

La déshydratation du méthyl-4 hexanetriol-1,2,5, de l'éthyl-4 hexanetriol-1,2,5 et du méthyl-4 heptanetriol-1,2,5 nous a conduit exclusivement à l'obtention d'un cycle tétrahydrofurannique.

La déshydratation du méthyl-2 hexanetriol-1,2,5 donne lieu à la formation, à côté du cycle furannique, d'un composé dihydro-pyrannique.

Nous pouvons donc envisager deux mécanismes réactionnels suivant la structure des produits :



Les inductions positives sur le carbone 5 ont pour effet de repousser le doublet de liaison du carbone avec l'hydroxyle vers l'oxygène de ce dernier, augmentant ainsi sa densité électronique (**I**).

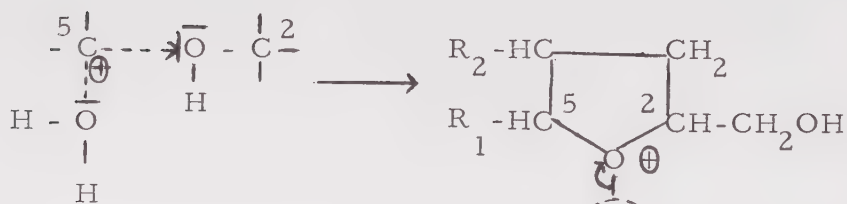
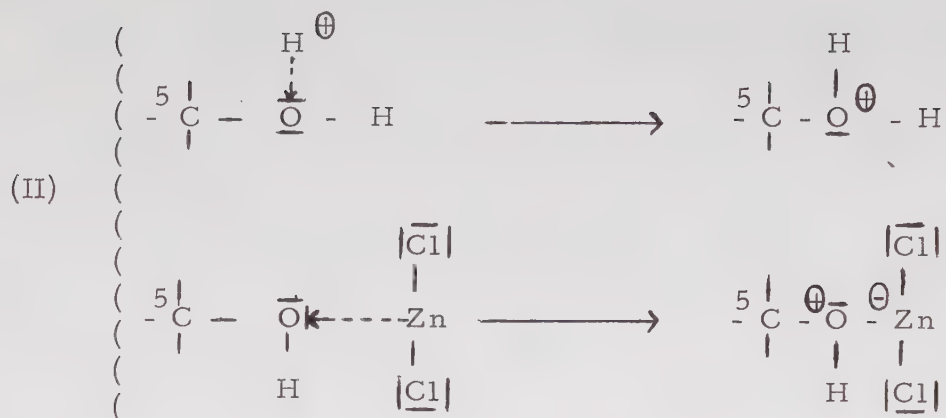
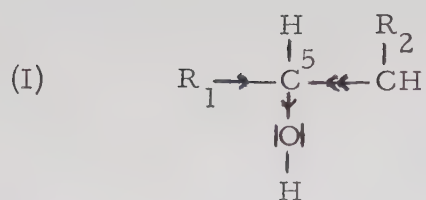
Le mécanisme de la cyclodéshydratation serait le suivant :

- Attaque électrophile de l'hétéroatome avec formation intermédiaire d'un oxonium si on opère en présence d'acide, ou d'un complexe si on opère en présence d'un acide de Lewis (II)

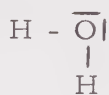
- Formation d'un carbocation solvaté par départ lent de la molécule d'eau (III)

- Attaque électrophile par le carbocation de l'hétéroatome de l'hydroxyle secondaire en position 2 avec formation d'un oxonium (IV) :

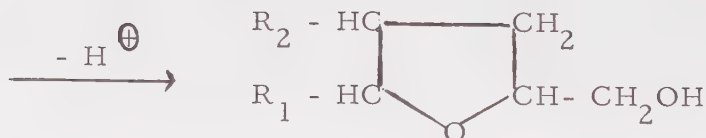
- Départ d'un proton (V) .



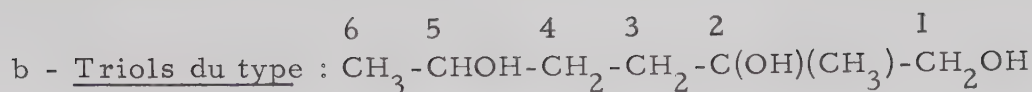
(III)



(IV)



(V)

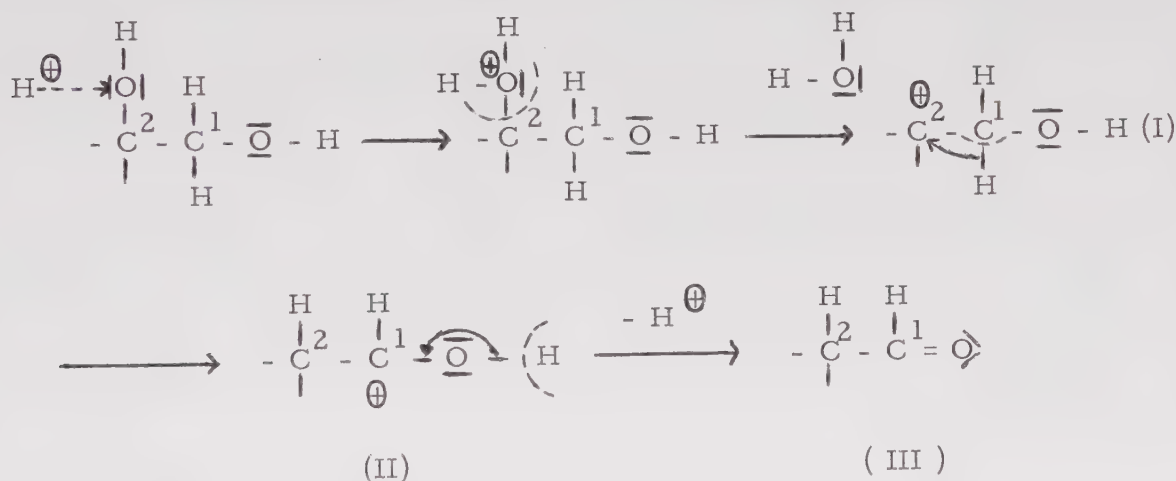


Dans ce cas, l'attaque électrophile initiale se fait préférentiellement sur l'hétéroatome de l'hydroxyle tertiaire en position 2, où la densité électronique est plus élevée.

Le clivage beaucoup plus rapide de la molécule d'eau libère un carbocation qui se stabilise :

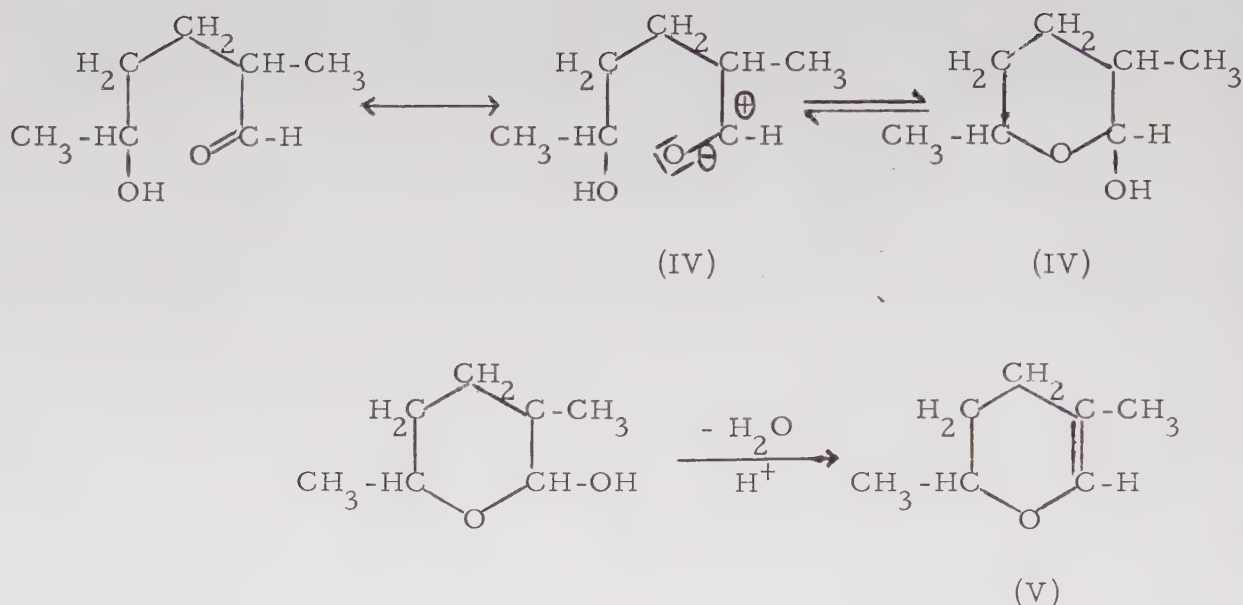
- soit par attaque électrophile de l'hétéroatome de l'hydroxyle en position 5, formation d'un oxonium suivie du départ d'un proton, ce qui conduit, comme dans le cas précédent, à un cycle furannique.

- soit par migration d'un ion hydrure du carbone 1 (I), ce qui conduit à la formation d'un nouveau carbocation (II) qui se stabilise par départ du proton lié à l'oxygène et rabattement du doublet libéré (III).



Il y a donc formation d'un aldéhyde δ -hydroxylé, forme tautomère linéaire du diméthyl-3, 6 tétrahydropyrannol-2 (IV).

Dans le milieu acide et sous l'action du chauffage, le tétrahydropyrannol se déshydrate pour donner le diméthyl-2, 5 dihydro-2, 3 γ -pyranne (V) :



Lors de la déshydratation du méthyl-2 hexanetriol-1,2,5 dans les conditions opératoires adoptées, il nous a été impossible de mettre en évidence d'autres produits de déshydratation. La réaction opère donc seulement suivant les deux voies concurrentielles décrites qui conduisent respectivement à un cycle furannique et à un cycle pyrannique dans les proportions relatives de 70 et 30 %

ARTH (50) avait déjà préparé le diméthyl-2,5 dihydro-2,3 γ -pyranne en distillant l' α -méthyl δ -hydroxycaproaldéhyde sur du bisulfate de potassium fondu et broyé.

Les constantes physiques données pour ce corps sont en bon accord avec celles obtenues pour notre produit. Les dérivés cristallisés ont le même point de fusion.

Le spectre de R.M.N. confirme la structure et la position des substituants (spectre R.M.N. N° IV, page 126).

Le spectre I.R. du diméthyl-2,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne obtenu est identique à ceux des alcools de ce type préparés par ailleurs (spectre I.R. N° 6, page 116).

Le spectre de R.M.N. confirme la présence des deux groupements méthyle dans leurs positions en 2 et en 5 (spectre R.M.N. n° III, page 126).

Nous avons préparé les alcools suivants :

- Diméthyl-4,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne.
- Ethyl-4 méthyl-5 méthylol-2 tétrahydrofuranne.
- Méthyl-4 éthyl-5 méthylol-2 tétrahydrofuranne.
- Diméthyl-2,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne.

Le tableau II montre quels sont les rendements obtenus en diméthyl-4,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne par action de différents déshydratants sur le méthyl-4 hexanetriol-1,2,5.

Le tableau III compare les rendements en tétrahydrofuryl-carbinols préparés par déshydratation des triols correspondants sur acide paratoluènesulfonique.

Tableau II .

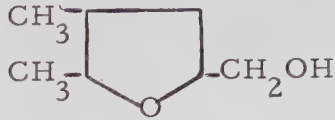
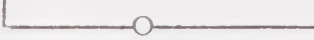
1 - Traitements en milieu acide 2 - Distillation directe en présence d'agents déshydratants	Rdts % en 
1 (H_3PO_4 60°Bé (Acide polyphosphorique (	57 32
2 (H_3PO_4 60°Bé ($\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ (p- $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ (I_2 (ZnCl_2	40 69 91 91 E (décomposition

Tableau III.

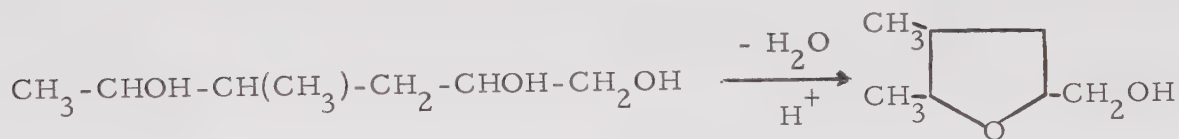
Composés furanniques et pyranniques	Rdts %
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 	91
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 	81
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 	91
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$) 	44
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$) 	19

PARTIE EXPERIMENTALE.

CHOIX D'UN AGENT DE DESHYDRATATION.

Nous avons comparé différentes méthodes de déshydratation.

L'essai a porté sur le méthyl-4 hexanetriol-1, 2, 5 :



1° - Déshydratation par l'acide o-phosphorique à 60° Bé.

A 48 g de triol ($\sim 0,32$ mole), on ajoute 75 cm³ d'acide o-phosphorique à 85 %. Le mélange est chauffé au bain-marie bouillant pendant 2 h, tout en étant constamment agité.

Après refroidissement, on neutralise le milieu réactionnel par une solution glacée saturée de carbonate Solvay, puis on sature de carbonate de potassium.

La couche organique est décantée et la phase aqueuse extraite par 6 portions de 50 cm³ d'éther. Les couches étherées sont séchées sur carbonate de potassium.

Sous une pression de 11 mm, on distille 24 g de tétrahydrofurylcarbinol entre 78-83° (palier à 79°) ; Rdt = 57 %.

2° - Déshydratation par l'acide polyphosphorique.

Nous avons utilisé 2 cm³ d'acide o-phosphorique à 85 % par gramme de triol mis en réaction et une quantité d'anhydride phosphorique égale à la moitié en poids de l'acide utilisé.

La température optimum requise a été déterminée d'après un test signalé par KOO (51) et confirmé par ULHIG (52), pour des cyclodéshydratations sur acide polyphosphorique, qui consiste à mélanger une trace de substance avec quelques gouttes d'acide polyphosphorique. Si le mélange devient sombre immédiatement, on doit opérer à froid. Si le mélange change graduellement, il faut opérer à la température ambiante. Si l'on note seulement l'apparition d'une faible coloration, on doit chauffer.

Dans un ballon de 250 cm³ à un col et deux tubulures, muni d'une agitation, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant et d'une colonne desséchante à chlorure de calcium, on place l'anhydride phosphorique, puis on ajoute l'acide phosphorique tout en refroidissant le ballon par un bain d'eau.

Après un chauffage de 1 h 30 au bain-marie, on refroidit à la température ambiante et on ajoute le triol.

La réaction se fait sans chauffage, le mélange s'assombrit graduellement et, au bout d'environ 1 h 30, sa couleur est rouge sombre.

On ajoute de la glace et on neutralise comme précédemment.

<u>Réactifs</u> - Méthyl-4 hexanetriol-1, 2, 5	: 50 g ($\approx$ 0,34 mole)
Acide o-phosphorique à 85 %	: 100 cm ³
Anhydride phosphorique	: 85 g

Sous une pression de 19-20 mm, on distille 14 g d'alcool entre 89-91° ; Rdt = 32 %.

3° - Déshydratation par distillation sur agents déshydratants.

Mode opératoire général -

On distille le triol, sous pression réduite et en atmosphère d'azote, en présence de l'agent déshydratant. Le chauffage doit être modéré.

Il passe, en tête, de l'eau, puis de l'alcool et de l'eau, enfin le produit pur. Le résidu est négligeable.

La fraction aqueuse est saturée de carbonate de potassium, la phase organique est décantée et réunie à la fraction contenant l'alcool pur. Après séchage sur carbonate de potassium, on rectifie.

a - Distillation sur acide o-phosphorique à 60° Bé.

On emploie 2 cm³ d'acide pour 0,1 mole de triol.

Une opération portant sur 22 g de triol nous a donné 7,8 g d'alcool tétrahydrofurfurylique soit un rendement de 40 % : $Eb_{12} = 77-82^{\circ}$.

b - Distillation sur acide oxalique.

Une distillation de 23 g de triol en présence de 1 g d'acide oxalique nous a donné, sous 17 mm, 14 g d'alcool tétrahydrofurfurylique entre 85-88° ; Rdt = 69 %.

c - Distillation sur acide paratoluènesulfonique.

On emploie 0,1 mole d'acide pour 1 mole de triol.

Une distillation de 20 g de triol sur 2 g d'acide nous a donné sous 16 mm, 16 g de tétrahydrofurylcarbinol entre 82-84° ; Rdt = 91 %.

Il est possible, en opérant sur de grandes quantités, d'augmenter le rendement jusqu'à 96 %.

d - Distillation sur iode.

10 g de triol ont été distillés sur 0,1 g d'iode. Le distillat est légèrement jaune. Après lavage par une solution de bisulfite de sodium à 5 %, il est saturé par du carbonate de potassium. Après décantation, on rectifie.

Sous une pression de 18-19 mm, on distille 8 g de tétrahydrofurylcarbinol entre 87-89° ; Rdt = 91 %.

e - Distillation sur chlorure de zinc.

La déshydratation est très laborieuse ; elle oblige à un chauffage énergique. Il passe quelques gouttes de produit, puis il y a apparition d'abondantes fumées de décomposition.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

L'iode et l'acide paratoluènesulfonique donnent tous deux d'excellents rendements. Cependant, la déshydratation, plus lente sur iode et le distillat toujours souillé de traces d'iode, justifient le choix final de l'acide p-toluènesulfonique.

L'étude chromatographique en phase gazeuse du produit pur, sur colonne silicone rubber SE-30 (30 %) montre deux pics résolus correspondant à deux stéréoisomères ou à un mélange de stéréoisomères.

1° - Diméthyl-4,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne $C_7H_{14}O_2$.



Liquide incolore, huileux ; $Eb_{16} = 84^\circ$; $n_D^{25} = 1,4435$; $d_4^{25} = 0,965$; R.M. Calc. 35,67 ; Obs. 35,79.

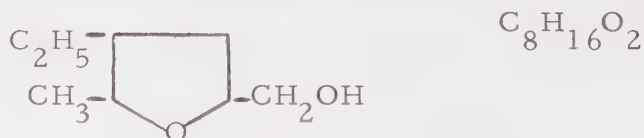
Analyse $C_7H_{14}O_2$:	Calc. % :	C	64,58	H	10,84
	Tr.	:	64,66		10,91.

Ester allophanique - Cristaux blancs (éthanol - bain de mercure) ; $F = 154^\circ$.

Analyse $C_9H_{16}O_4N_2$: Calc. % : N 12,95 ; Tr. % : 12,83.

Spectre I.R. - N° 3 - étudié en fin de chapitre -

2° - Ethyl-4 méthyl-5 méthylol-2 tétrahydrofuranne



Déshydratant : acide p-toluènesulfonique ; Rdt = 81 %.

Liquide incolore, huileux ; Eb₁₁₋₁₂ = 92° ; n_D²⁵ = 1,4473 ;
d₄²⁵ = 0,959 ; R.M. Calc. 40,39 ; Obs. 40,20.

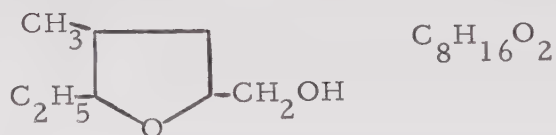
Analyse C₈H₁₆O₂ : Calc. % : C 66,63 H 11,18
Tr. : 66,85 11,24.

Ester allophanique - Cristaux blancs (éthanol - bain de mercure),
F = 161°.

Analyse C₁₀H₁₈O₄N₂ : Calc. % : N 12,17 ; Tr. % : 12,09.

Spectre I.R. N° 4 décrit en fin de chapitre.

3° - Méthyl-4 éthyl-5 méthylol-2 tétrahydrofuranne



Obtenu en déshydratant le méthyl-4 heptanetriol-1,2,5
sur acide p-toluènesulfonique ; Rdt = 91 %.

Liquide incolore, huileux ; Eb₁₂ = 90° ; n_D²⁵ = 1,4480 ;
d₄²⁵ = 0,958 ; R.M. Calc. 40,39 ; Obs. 40,30.

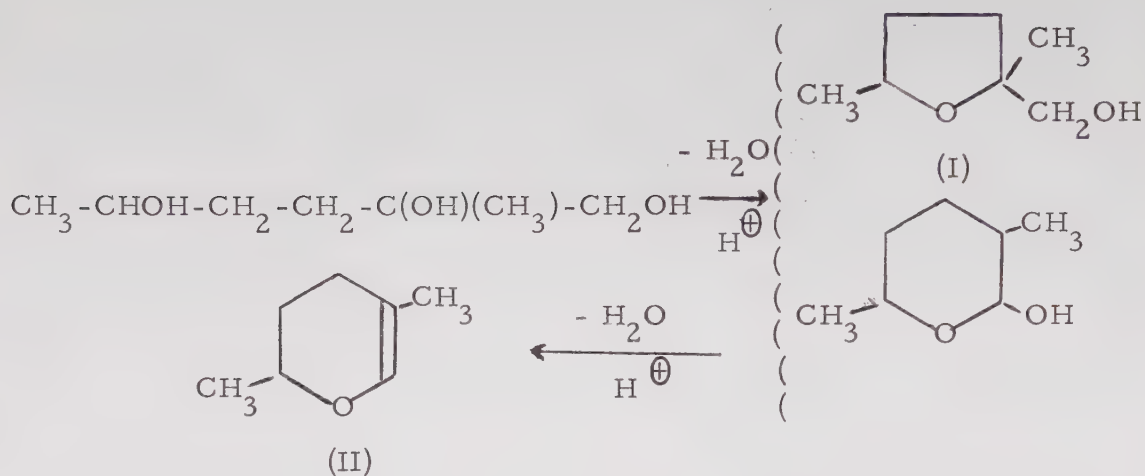
Analyse C₈H₁₆O₂ : Calc. % : C 66,63 H 11,18
Tr. : 66,82 11,01.

Ester allophanique - Cristaux blancs (éthanol - bain de mercure),
F = 167°.

Analyse C₁₀H₁₈O₄N₂ : Calc. % : N 12,17 ; Tr. % : 12,13.

Spectre I.R. N° 5 décrit en fin de chapitre.

4° - Déshydratation du méthyl-2 hexanetriol-1,2,5



Réactifs - Méthyl-2 hexanetriol-1,2,5 : 41 g (~0,28 mole)
 Acide p-toluènesulfonique : 4 g

La distillation lente, sous vide et sous atmosphère d'azote, donne les fractions suivantes :

1 - Eb₁₇ = 26-54° : 10 g eau + (II) et un peu de (I)
 2 - Eb₁₈ = 54-56° : 21 g (I) + (II)
 3 - Résidu : 8 g

La fraction 1 - est saturée de carbonate de potassium, la phase organique surnageante est décantée et réunie à 2 - . On sèche sur carbonate de potassium.

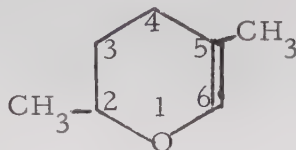
Sous 16-18 mm, on distille les fractions suivantes :

1' - Eb₁₈ = 34-41° : 9 g (II) brut
 2' - 57-70° : 0,5 g fraction intermédiaire
 3' - Eb₁₆₋₁₇ = 71-74° : 16 g (I) pur ; Rdt = 44 %.

La fraction 1' contient le composé pyranique. Redistillée, elle fournit 6 g d'un produit presque pur (Eb₇₆₀ = 125-127° ; Rdt = 19 %).

Par chromatographie préparative en phase gazeuse, sur colonne carbowax 20 M (30 %), à 115°, on isole le produit des traces d'impuretés inséparables par distillation.

Diméthyl-2,5 dihydro-2,3 γ-pyranne $C_7H_{12}O$.



Liquide incolore, mobile, odeur aromatique ; Rdt = 19 %.

$Eb_{750} = 126^\circ$; $n_D^{25} = 1,4388$; $d_4^{25} = 0,879(2)$; R.M. Calc. 33,69 ; Obs. 33,54.

Analyse $C_7H_{12}O$: Calc. % : C 74,95 H 10,78
Tr. : 74,79 10,61.

ARTH (50) donne : $Eb = 112-123^\circ$; $n_D^{23} = 1,4375$.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone - Cristaux orangés (éthanol) ; $F = 103-4^\circ$; en accord avec (50).

Le spectre I.R. - Spectre N° 7, page 118 , présente les bandes d'absorption caractéristiques :

- des vibrations de valence $=C-H$: 3060 cm^{-1} M.
- des vibrations de valence $C-H$: 2970 cm^{-1} FF ; 2915 cm^{-1} FF ;
 2880 cm^{-1} FF ; 2850 cm^{-1} FF.
- des vibrations de valence $C=C$: 1675 cm^{-1} FF.
- des vibrations de déformation $C-H$ des groupements CH_2 , CH_3 :
 1450 cm^{-1} F ; 1385 cm^{-1} FF ; 1460 cm^{-1} F.
- des vibrations caractéristiques de la structure dihydropyranique dans la région : $1030-1250\text{ cm}^{-1}$, avec les bandes principales :

1070 cm ⁻¹ (F)	: C-O-C
1240 cm ⁻¹ (F)	: O-CH=CH-

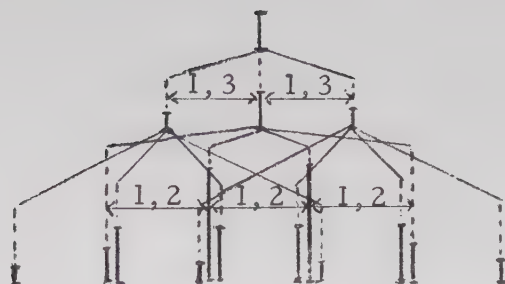
- des vibrations de déformation gauche de l'hydrogène éthylénique :

$$775 \text{ cm}^{-1} \text{ M} ; 685 \text{ cm}^{-1} \text{ F.}$$

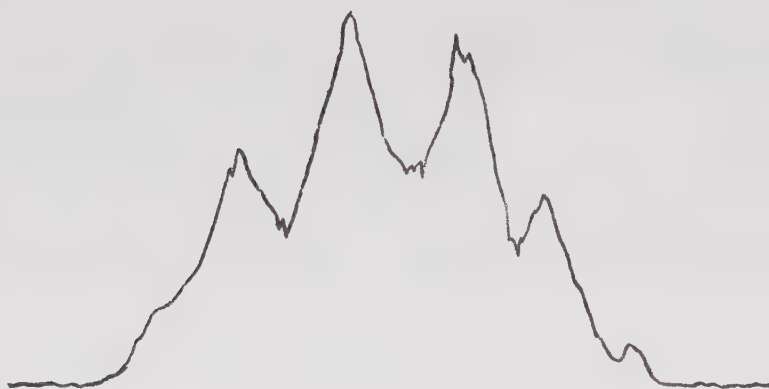
Le spectre de résonance magnétique nucléaire (Spectre N° IV, p. 126)
se présente comme suit :

$\delta = 1,16 \text{ p.p.m.}$	3 protons (doublet) pour le méthyle (en 2) couplé à un proton (en 2) , $J_{\text{CH}_3, \text{H}} \simeq 6 \text{ c.p.s.}$
$\delta = 1,5 \text{ p.p.m.}$	3 protons (doublet) pour le méthyle (en 5) couplé avec un proton éthylénique (en 6) : $J_{\text{CH}_3, \text{H}} \simeq 1,2 \text{ c.p.s.}$
$\delta = 1,52-2,20 \text{ p.p.m.}$	4 protons (multiplet) pour les 4 protons de deux groupes méthylène (en 3 et en 4).
$\delta = 3,70 \text{ p.p.m.}$	1 proton (multiplet) pour le proton (en 2) couplé avec les 3 protons du méthyle (en 2) et les 2 protons du méthylène (en 3).
$\delta = 6,05 \text{ p.p.m.}$	1 proton , pour le proton (en 6) couplé aux trois protons du méthyle (en 5). L'étude en structure fine montre une allure de sextuplet (1,5,10,10,5,1) . Le proton (en 6) est, en effet, couplé avec les deux protons du groupe méthylène (en 4) (couplage allylique). Les valeurs de ces deux constantes de cou- plage sont voisines : $J_{\text{H}, \text{CH}_3} \simeq 1,2 \text{ c.p.s.} ; J_{\text{H}, \text{CH}_2} \simeq 1,3 \text{ c.p.s.}$

Les études spectrales et la similitude des constantes physiques
avec le diméthyl-2,5 dihydro-2,3 γ-pyrane , préparé par ailleurs,
confirment la structure du produit.

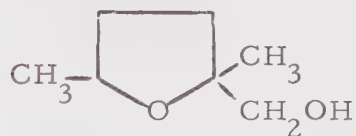


$$\begin{aligned} (J_{H, CH_3} &\approx 1,2 \text{ c.p.s.} \\ (J_{H, CH_2} &\approx 1,3 \text{ c.p.s.} \end{aligned}$$



$$\delta = 6,05 \text{ p.p.m.}$$

Diméthyl-2,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne $C_7H_{14}O_2$.



Liquide incolore, huileux ; Rdt = 44 % ; $Eb_{16} = 74^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4419$; $d_4^{25} = 0,964$; R.M. Calc. 35,77 ; Obs. 35,72.

Analyse $C_7H_{14}O_2$: Calc. % : C 64,58 H 10,84
Tr. : 64,72 10,64.

COLONGE et CLERC (46) donnent pour ce produit :

$$d_4^{20} = 0,9779 ; n_D^{20} = 1,4444 ; Eb_{20} = 105^\circ.$$

Le spectre I.R. de ce produit - (Spectre n° 6, p. 116) est identique à ceux des alcools de ce type déjà préparés.

Le spectre de R.M.N. (Spectre N° III, p. 126) se présente comme suit :

$\delta = 1,13-1,23$ p.p.m.	6 protons en deux pics inégaux, pour deux méthyle dont un couplé à un proton. La structure fine montre qu'il s'agit de la superposition d'un doublet centré à 1,17 p.p.m. pour le méthyle (en 5), couplé à un proton (en 5) : $J_{CH_3, H} \approx 7$ c.p.s. ; d'un singulet à $\delta = 1,13$ p.p.m. pour le méthyle (en 2) non couplé.
$\delta = 1,33 - 2,16$ p.p.m.	4 protons (multiplet) pour les 4 protons des deux groupes méthylène (en 3 et 4).
$\delta = 3,18$ p.p.m.	1 singulet pour un proton non couplé. La position de ce pic varie avec la dilution, ce qui permet de le rapporter au proton de l'hydroxyle .
$\delta = 3,3$ p.p.m.	2 protons (singulet) pour les deux protons non couplés du CH_2 porteur de l'hydroxyle.
$\delta = 3,98 - 4$ p.p.m.	1 proton (multiplet) pour le proton (en 5) couplé aux trois protons d'un méthyle (en 5) et aux deux protons d'un méthylène (en 4).

Ce spectre confirme que, lors de la formation du cycle furanique, il n'y a pas eu de migration d'un groupe alcoyle et que les deux substituants méthyle sont en position 2 et 5.

ETUDE SPECTRALE INFRAROUGE.

Nous avons reproduit les spectres infrarouges des :

- Diméthyl-4,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne (spectre n° 3, p. 114)
- Ethyl-4 méthyl-5 méthylol-2 tétrahydrofuranne (spectre n° 4, p. 116)
- Méthyl-4 éthyl-5 méthylol-2 tétrahydrofuranne (spectre n° 5, p. 116)
- Diméthyl-2,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne (spectre n° 6, p. 116).

Sur ces spectres, apparaissent les bandes caractéristiques :

- des vibrations de valence OH :

3400 cm^{-1} FF (3), 3420 cm^{-1} FF (4) , 3420 cm^{-1} FF (5), 3420 cm^{-1} FF (6).

- des vibrations de valence C-H, symétriques et asymétriques, dans les groupes CH_3 , CH_2 :

2950 cm^{-1} FF, 2865 cm^{-1} FF, 2900 cm^{-1} FF (3)

2950 cm^{-1} FF, 2870 cm^{-1} FF, 2925 cm^{-1} FF (4)

2955 cm^{-1} FF, 2870 cm^{-1} FF, 2920 cm^{-1} FF (5)

2960 cm^{-1} FF, 2860 cm^{-1} FF, 2920 cm^{-1} FF (6).

- des vibrations de déformation C-H dans les groupes CH_2 , CH_3 , CH :

1455 cm^{-1} FF, 1380 cm^{-1} FF, 1460 cm^{-1} FF, 1340 cm^{-1} F (3).

1455 cm^{-1} FF, 1380 cm^{-1} FF, 1465 cm^{-1} FF, 1350 cm^{-1} F (4).

1455 cm^{-1} F, 1380 cm^{-1} M, 1465 cm^{-1} F, 1345 cm^{-1} M (5).

1455 cm^{-1} F, 1380 cm^{-1} F, 1465 cm^{-1} F, 1330 cm^{-1} f (6).

- des vibrations caractéristiques de la structure tétrahydrofurannique dans la région $960\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$:

975 cm^{-1} F, $1000\text{-}1015\text{ cm}^{-1}$ FF, 1030 cm^{-1} FF, $1040\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ FF,

1080 cm^{-1} FF, 1110 cm^{-1} FF, 1160 cm^{-1} F, 1190 cm^{-1} M, 1230 cm^{-1} M, (3).

960 cm^{-1} M, 1015 cm^{-1} FF, 1030 cm^{-1} FF, $1040-1050\text{ cm}^{-1}$ FF,
 1080 cm^{-1} FF, 1110 cm^{-1} FF, 1155 cm^{-1} F, 1195 cm^{-1} M,
 1230 cm^{-1} M (4).

970 cm^{-1} F, 1000 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} FF, $1040-1050\text{ cm}^{-1}$ FF,
 1090 cm^{-1} FF, 1110 cm^{-1} FF, 1160 cm^{-1} f, 1190 cm^{-1} f,
 1225 cm^{-1} f (5).

965 cm^{-1} M, 1000 cm^{-1} M, $1050-1080\text{ cm}^{-1}$ FF, 1115 cm^{-1} F,
 1160 cm^{-1} M, 1185 cm^{-1} M, 1235 cm^{-1} M (6).

Nous relevons aussi une large absorption dans la région
 $650-750\text{ cm}^{-1}$ due à la vibration de déformation gauche des OH associés.

TROISIEME PARTIE.

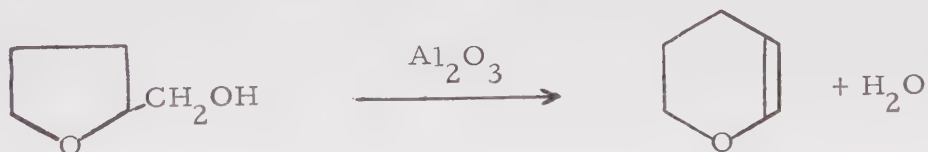
CHAPITRE I.

DESHYDRATATION CATALYTIQUE DES DIALCOYL-4,5 ou - 2,5 METHYLOL-2 TETRAHYDROFURANNES.

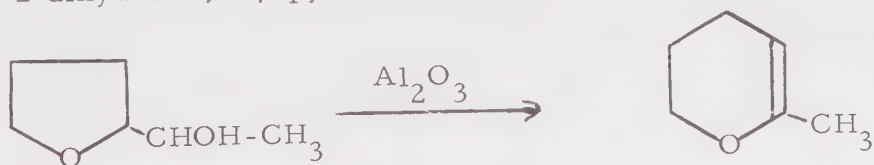
PARTIE THEORIQUE.

GENERALITES -

R. PAUL (1), en 1933, déshydrata catalytiquement sur alumine l'alcool tétrahydrofurfurylique et obtint le dihydro-2,3 γ-pyranne :



Cette réaction fut appliquée aux monoalcoyltétrahydrofuryl-carbinols tel que le méthyltétrahydrofurylcarbinol qui se transforme en méthyl-2 dihydro-5,6 γ-pyranne (53) :

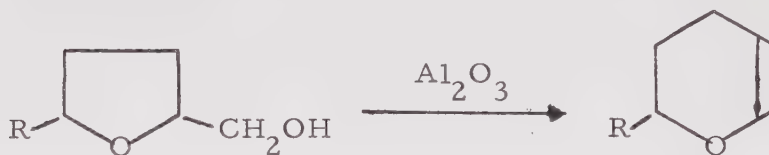


DOUNCE, WARDLOW et CONNOR (54) subirent un échec lors de la déshydratation d'alcools tertiaires tétrahydrofuranniques en n'obtenant pas d'agrandissement de cycle.

Ainsi, le diphényltétrahydrofurylcarbinol conduit uniquement au diphényl-5,5 époxy-1,4 pentène-4.



Enfin, COLONGE et GIRANTET (2) étendirent la réaction à quelques alcoyl-5 tétrahydrofurylcarbinols :



Entre-temps, de nombreux travaux sur l'étude de la déshydratation catalytique de l'alcool tétrahydrofurfurylique furent consacrés :

- à l'influence de la nature des catalyseurs (55, 56, 57, 58, 59),
- à l'influence des conditions opératoires (57, 58, 60, 61).

WILSON, notamment, étudia les différents produits de dégradation formés au cours de la catalyse suivant la température et suivant les catalyseurs.

MECANISME DE LA REACTION.

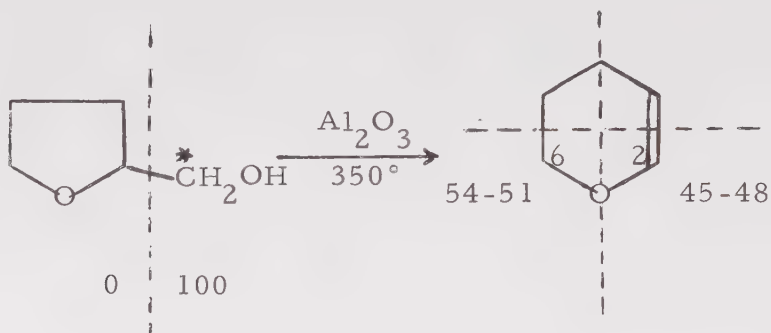
Le processus de la réaction est généralement considéré comme étant polaire, et ferait intervenir, comme dans le cas de la déshydratation d'alcools sur un catalyseur solide, une liaison coordinative entre un doublet libre de l'oxygène de l'hydroxyle avec une orbitale vacante de l'ion métallique.



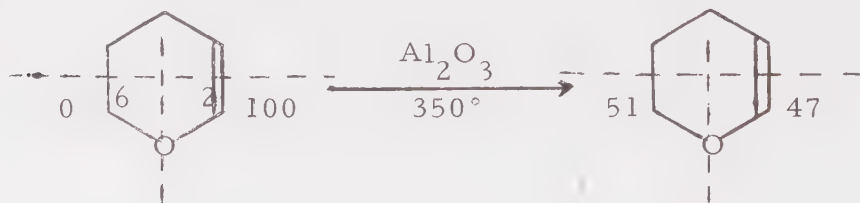
Mais, cette suite de réactions ne peut être la seule à produire le dihydropyranne car, soumis aux mêmes conditions expérimentales que l'alcool tétrahydrofurfurylique, l'époxy-1,4 pentène-4 ne s'isomérise que partiellement en (III).

Les travaux récents de GENSLER et LEOD (61, 63), travaux publiés au cours de nos recherches, prouvèrent qu'en fait le processus de la réaction est beaucoup plus complexe :

Le passage sur alumine de l'alcool tétrahydrofurfurylique marqué sur le carbone alcoolique conduit à un dihydropyranne dont la radioactivité n'est pas localisée soit sur le carbone 2, soit sur le carbone 3 suivant les deux possibilités d'ouverture du cycle, mais partagée à peu près également (précision de la mesure 2 à 3 %) sur les carbones 2 et 6



Cette anomalie pouvait s'expliquer par des échanges intra- et intermoléculaires subit par le dihydropyranne. Ainsi, le dihydropyranne avec un carbone 14 en position 2 présente un partage de l'activité en 2 et 6 après une coulée sur alumine :



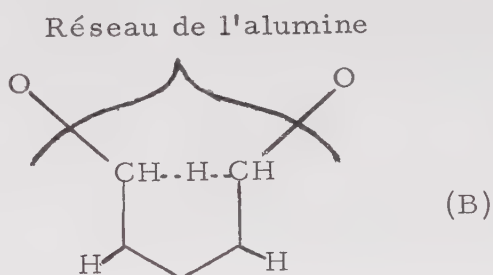
Cependant, GENSLER et LEOD après avoir coulé du dihydropyranne sur de l'alumine traitée au préalable par de l'eau tritiée " $^3\text{H}_2\text{O}$ " retrouvèrent du tritium aux positions 3 et 5 ; d'où l'hypothèse

d'un échange externe d'hydrogène aux positions 3 et 5, parallèlement à un déplacement transannulaire d'hydrure aux positions 2 et 6.



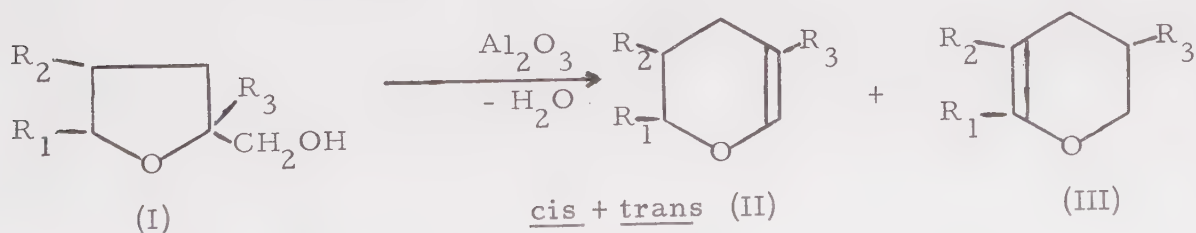
Mais un travail ultérieur des mêmes auteurs, avec un dihydropyranne possédant un oxygène 18 (^{18}O) montra que l'oxygène du cycle s'échange avec l'oxygène de l'alumine.

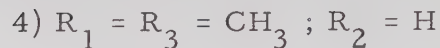
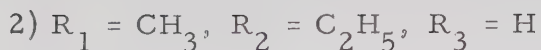
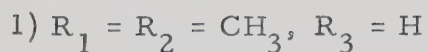
Un état de transition (B) peut donc accompagner le processus (A) précédent :



RESULTATS OBTENUS.

Nous avons déshydraté les quatre alcools préparés précédemment:





Nous avons constaté qu'il y avait agrandissement de cycle et vérifié que chaque alcool tétrahydrofurfurylique engendrait deux dihydropyrannes isomères de position. L'élimination des nombreux produits secondaires formés nous a obligé à faire appel à des distillations fines dans une colonne à bande tournante.

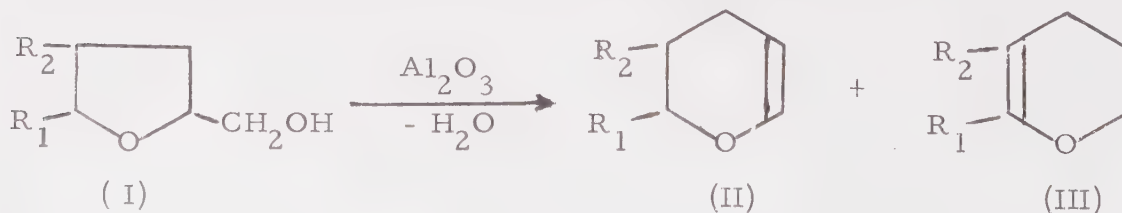
Les dihydropyrannes isomères de position ne sont en général pas séparables par distillation. Leur séparation a été réalisée au moyen de la chromatographie préparative en phase vapeur sur colonne carbowax 20 M, et quelquefois sur colonne silicone rubber SE 30 lorsque les temps de rétention des produits le permettaient.

Les dialcoyl-2,3 dihydro-2,3 γ -pyrannes ont deux isomères cis et trans. Les faibles quantités de produits obtenus et la mauvaise séparation des deux stéréoisomères en chromatographie ne nous ont pas permis d'en faire l'étude.

La structure pour chaque produit obtenu a été confirmée par résonance magnétique nucléaire. Nous étudierons deux spectres de dihydro-2,3 γ -pyrannes parmi les mieux résolus et tous les spectres des dihydro-5,6 γ -pyrannes.

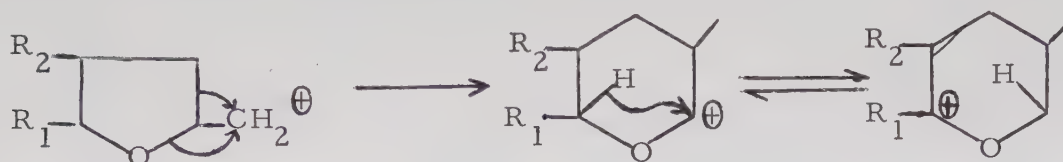
Le tableau IV, ci-après, résume les résultats obtenus.

En comparant ces résultats avec les travaux de l'un d'entre-nous, décrits dans une publication commune (69), sur la déshydratation catalytique de tétrahydrofurylcarbinols monosubstitués en position 4 ou 5, on remarque que le pourcentage relatif en dihydro-5,6 γ -pyranne croît avec le nombre des substituants :



La déshydratation de (I) donne donc préférentiellement l'isomère éthylénique le plus stable, c'est-à-dire le plus substitué (III).

Cette isomérisation provient probablement d'un échange d'ion hydrure porté par le carbone 2 ou 3, selon le schéma :



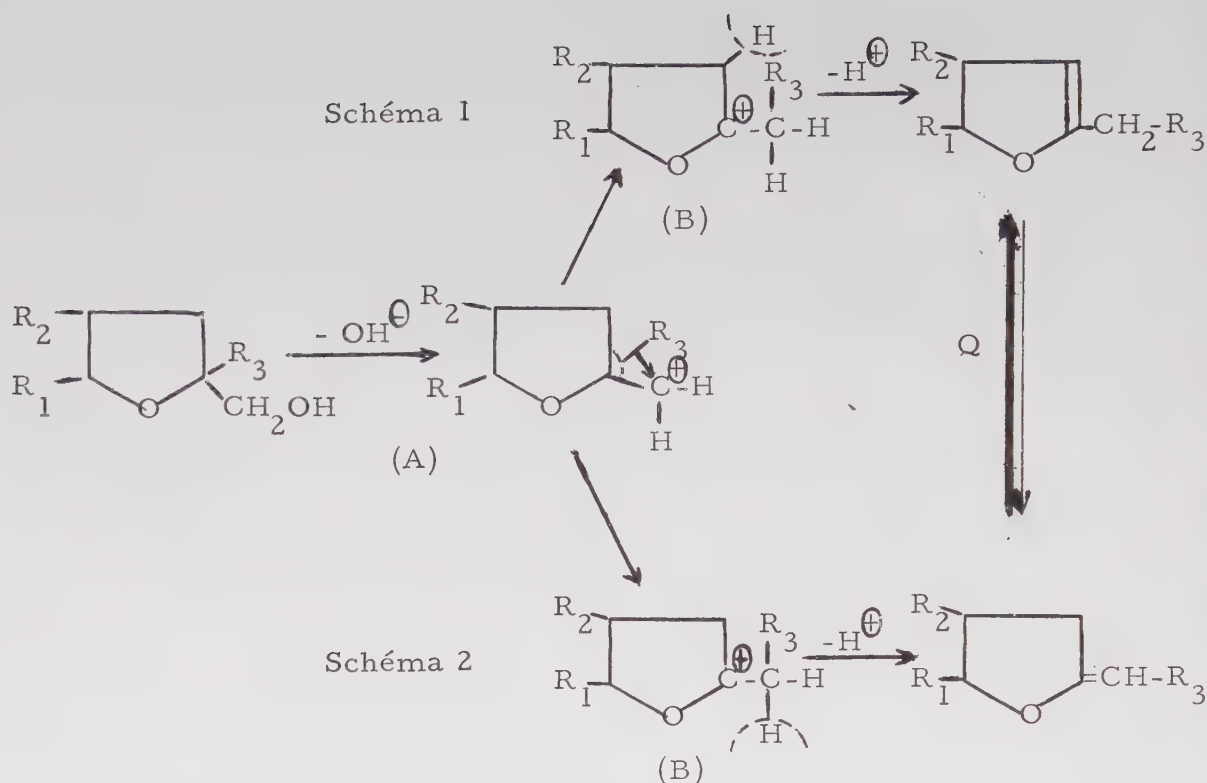
Cet échange devrait alors être réalisé sur les dihydropyrannes eux-mêmes, et l'étude du Chapitre II montrera que l'isomérisation a effectivement lieu.

La nature des substituants R_1 et R_2 doit, en outre, influencer cet équilibre et nous renseigner sur les sommets affectés par ce transfert ionique.

Des travaux sont en cours sur cette question.

Nous avons pu vérifier, par ailleurs, qu'il ne se formait pas de cycle furannique au cours de la catalyse. Le carbocation initial, issu du départ de l'hydroxyle de l'alcool tétrahydrofurfurylique (A), pourrait en effet conduire par migration soit d'un ion hydrure ($R_3 = H$), soit d'un alcoyle ($R_3 = CH_3$) à un nouveau carbocation (B). Ce dernier se stabiliserait ensuite sous forme d'oléfine, par élimination d'un proton en α , suivant deux possibilités (schéma 1 et 2) (voir page 72).

Celles-ci conduiraient finalement au même composé dihydrofurannique puisque les doubles liaisons sont plus stables en position intracyclique qu'exocyclique dans les cycles hexagonaux et pentagonaux.

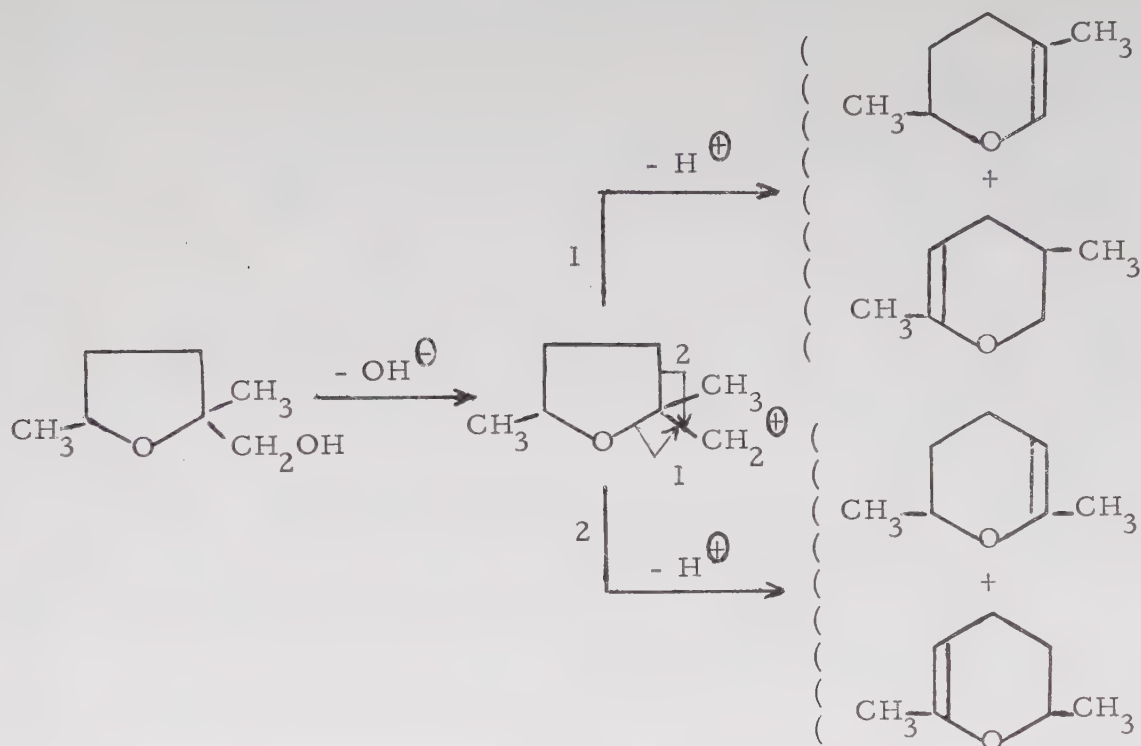


Paul et TCHELITCHEFF (70) ont montré, en particulier, que le méthényl-2 tétrahydrofuranne est instable et se transforme rapidement, au voisinage de son point d'ébullition, en son isomère : le méthyl-2 dihydro-4,5 furanne :



D'autre part, l'identification des seuls dihydropyrannes formés selon le processus (I) dans la déshydratation catalytique du diméthyl-2,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne, prouve que, lors de l'agrandissement de cycle, la rupture de liaison intervient au contact de l'alumine au niveau de la covalence C-O plus fragile et présentant la plus forte densité électronique.

Ce fait expérimental confirme la possibilité d'échange de l'oxygène entre le cycle et le réseau de l'alumine signalé par GENSLER et Mc LEOD pour le dihydropyranne :



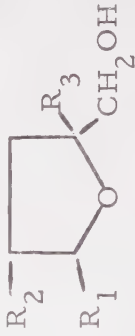
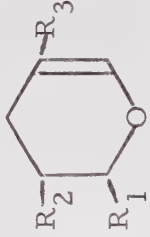
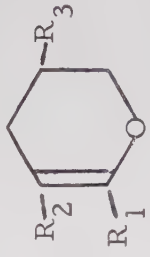
En résumé, les résultats de GENSLER et coll., publiés pour le dihydropyranne, sont généralisables à ses homologues. La présence de substituants facilite l'étude du mécanisme réactionnel puisque les isomères susceptibles de se former sont aisément séparables en chromatographie en phase gazeuse. De ce fait, les dégradations du cycle et les mesures par traceurs ne deviennent plus indispensables.

On peut conclure que :

- La rupture de la liaison se réalise, lors de la transposition, au niveau de la covalence C-O sans isomérisation secondaire du carbocation initial formé.

- Un équilibre d'isomérisation des dihydropyrannes intervient favorisant la formation de l'isomère éthylénique le plus substitué donc le plus stable.

Tableau IV.

Alcools tétrahydrofurfuryliques	Rdt % en produits di- hydropyranniques	Pourcentages relatifs en dihydro-2,3 γ-pyrannes	Pourcentages relatifs en dihydro-5,6 γ-pyrannes
			
$R_1 = CH_3$ $R_2 = CH_3$ $R_3 = H$	65-69	35	65
$R_1 = CH_3$ $R_2 = C_2H_5$ $R_3 = H$	70-85	25	75
$R_1 = C_2H_5$ $R_2 = CH_3$ $R_3 = H$	≈ 63	≈ 40	≈ 60
$R_1 = CH_3$ $R_2 = H$ $R_3 = CH_3$	≈ 60	≈ 45	≈ 55

PARTIE EXPERIMENTALE.

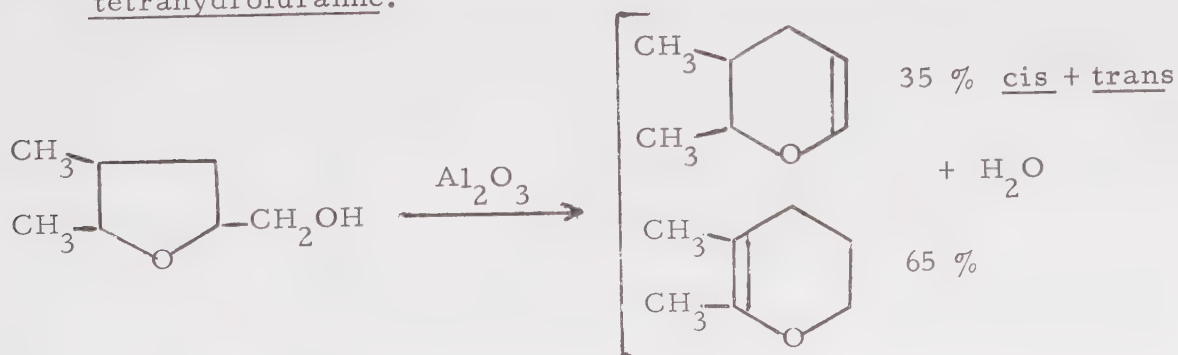
Nous avons suivi le mode opératoire mis au point par SCHNIEPP et GELLER (58) pour la préparation du dihydro-2,3 γ-pyranne.

Ces auteurs coulaient l'alcool tétrahydrofurfurylique à la vitesse de 2-3 g par minute pour 100 cm³ d'alumine. La température du lit catalytique était maintenue entre 300-375°. Le rendement en produit pyranique atteignait 88-90 % de la théorie.

Nos produits étant plus fragiles, les rendements optima sont obtenus pour des températures plus basses (300-320°) mais avec des temps de contact plus élevés.

L'emploi d'un lit catalytique de volume important nécessitant de trop grandes quantités d'alcool, nous avons été amené, par la suite, à construire un appareillage plus petit permettant des opérations sur quelques grammes d'alcool.

1° - Déshydratation catalytique du diméthyl-4,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne.



APPAREIL -

L'appareil est constitué successivement :

- 1 - d'une entrée permettant d'envoyer un courant d'azote sec pendant toute la durée de l'expérience et d'un système à niveau constant au-dessus d'un capillaire, permettant de régler et de maintenir une vitesse régulière de coulée de l'alcool.
- 2 - d'une chambre à catalyse constituée d'un tube de pyrex de 90 cm de longueur et de 3 cm de diamètre monté verticalement dans un four électrique de 60 cm de longueur.
Le tube est muni de pointes de retenu à 15 cm du fond et en son milieu d'un logement pour le thermocouple.
- 3 - d'un système de réfrigération.

Deux compte-bulles, placés avant et après l'appareil, permettent de contrôler le débit gazeux étalonné par un débitmètre placé à la sortie.

Le thermocouple chromel-alumel utilisé est relié à un potentiomètre A.O.I.P.

Le remplissage du tube est formé :

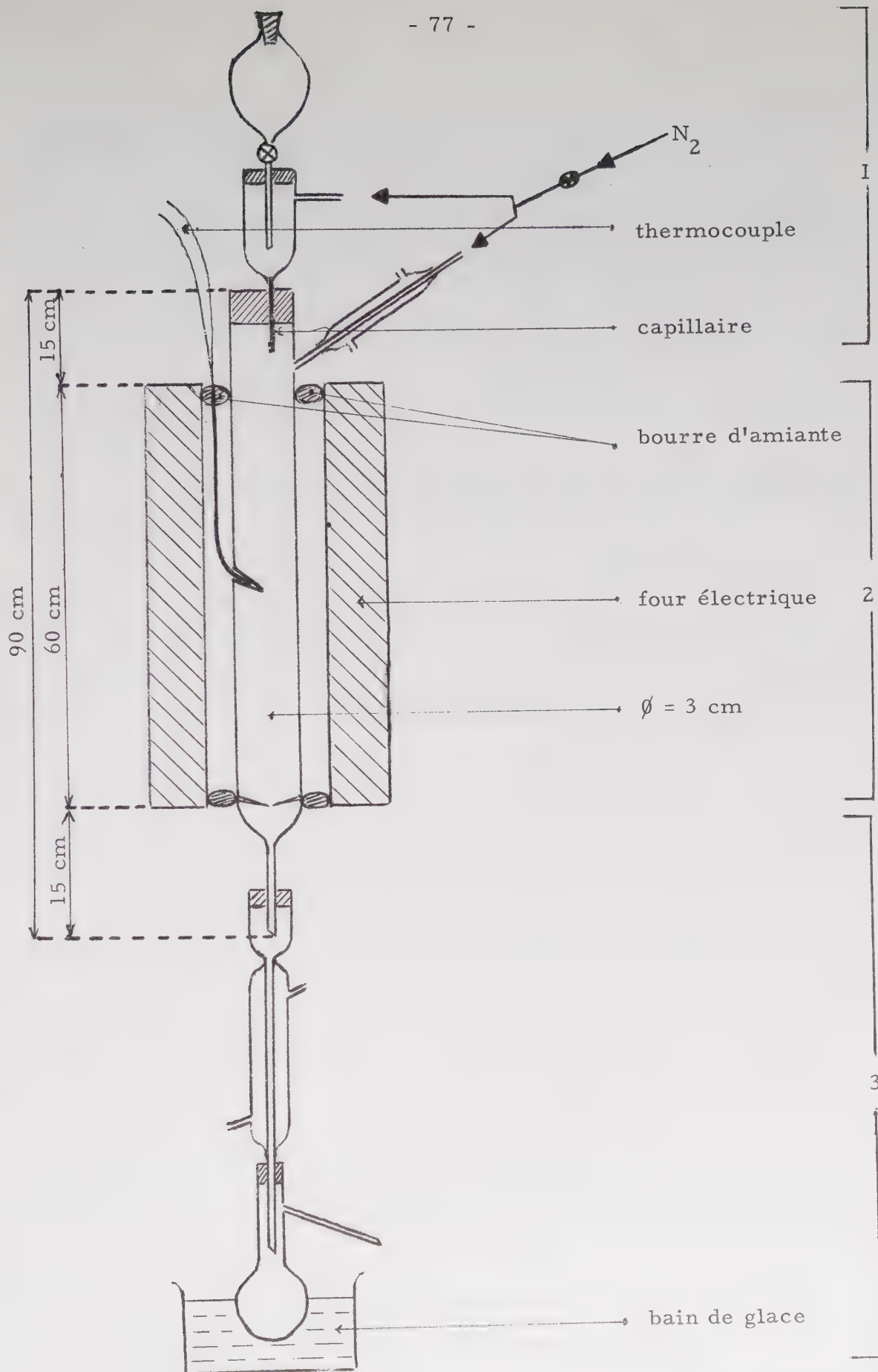
Dans le bas 5 cm de perles, puis 100 cm³ de catalyseur (alumine R.P. en grains pour déshydratation en phase gazeuse), enfin une nouvelle charge de perles arrivant au niveau supérieur du four. Cette couche sert de section de préchauffage et de vaporisation.

CONDITIONS EXPERIMENTALES.

L'alumine est tout d'abord déshydratée et activée par un chauffage de 3 h, à 450°C, sous un courant d'azote sec.

La température est ensuite abaissée aux alentours de 220-230° afin de conditionner le catalyseur.

En effet, SCHNIEPP et GELLER ont montré que lorsque les vapeurs du dihydropyranne formé viennent en contact, à des températures supérieures à 300°, avec l'alumine fraîchement activée, il se produit une réaction hautement exothermique, principal facteur de la limitation du rendement et de la rapidité de production. En coulant



initialement l'alcool à des températures plus basses, il se forme peu de dihydropyranne et l'augmentation de température est limitée. L'extension de cette augmentation de température dépend de la dimension du lit catalytique et de la vitesse d'alimentation. Lorsque la progression de cette réaction est terminée, il s'est formé un catalyseur stabilisé, très actif, et ne donnant plus aucune réaction exothermique.

Enfin, la température est augmentée aux alentours de 310-320° et l'alcool est coulé à la vitesse normale de catalyse.

a) Conditionnement du catalyseur

100 cm³ d'alumine activée sont chauffés à 220-230° sous un débit d'azote d'environ 5 cm³/mn.

On coule 25 g de diméthyl-4,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne à la vitesse de 0,55 g/mn.

Au bout de 20 mn, on enregistre une élévation de température d'une vingtaine de degrés, au milieu du lit catalytique, qui indique approximativement le temps moitié du conditionnement (l'augmentation de température progresse régulièrement à travers le catalyseur). Le conditionnement demande 45 mn.

On recueille :

- une couche inférieure contenant un peu d'eau et de l'alcool (13 g) ;
- une couche organique supérieure, jaune-verdâtre, pesant 3 g et constituée de produits légers de coupure.

Le conditionnement nécessite donc environ 12 g d'alcool qui sont consommés ou retenus sur le catalyseur.

b) Catalyse

La température du lit catalytique est portée à 310-320°; le débit d'azote est réduit à 3 cm³/mn.

On coule 60 g d'alcool à la vitesse moyenne de 0,8 g/mn. On note un léger dégagement gazeux à la sortie du four, le gaz est inflammable et décolore une solution aqueuse d'eau de brome additionnée de quelques gouttes d'acide acétique.

La coulée est terminée en 1 h 15 ; on laisse refroidir le four en maintenant le courant d'azote.

On recueille deux couches :

- une couche inférieure, aqueuse, incolore, d'un poids de 8,6 g qui, après saturation avec du carbonate de potassium et extraction à l'éther, permet de récupérer environ 1 g d'alcool.

- une couche supérieure, brun-verdâtre, de 51 g qui est séchée sur sulfate de sodium et distillée dans une colonne à bande tournante. (Les constantes sont les suivantes : longueur 1 m, diamètre 0,5 cm, vitesse 2500 t/mn ; le reflux en tête de colonne est de 2 goutte/seconde, la prise de 1 goutte/20 sec.)

La distillation permet d'isoler les fractions suivantes :

749 mm/Hg	1 - 90,5-111°	: 1,4 g	Têtes
	2 - 111-120°	: 2,6 g	Têtes + dihydropyrannes
	3 - 120-125°	:	
	Palier 123-124°	: 11,3 g	)
	4 - 125-130°	:	)
	Palier 128-129°	: 8,7 g	)
	5 - 130-132°	: 13,2 g	)
	6 - 132-158°	: 3,4 g	)
	résidu	: ~ 8 g	Produits de condensation

Les fractions 1 et 2, redistillées, permettent de mettre en évidence deux paliers assez nets à 102-103° (A) et 107-108° (B).

Les distillats correspondants décolorent l'eau de brome et ont une odeur forte, entêtante. L'étude chromatographique, sur colonne silicone rubber SE-30 (20 %) en programmation de température, montre 2 à 5 % d'impuretés à côté d'un pic principal.

A) % C 85,50 H 12,21 ; $n_D^{25} = 1,4372$.

B) % C 86,36 H 11,66 ; $n_D^{25} = 1,4572$.

Nous n'avons pu purifier ces fractions constituées certainement d'hydrocarbures mono- ou diéthyléniques provenant d'une dégradation du dihydropyranne.

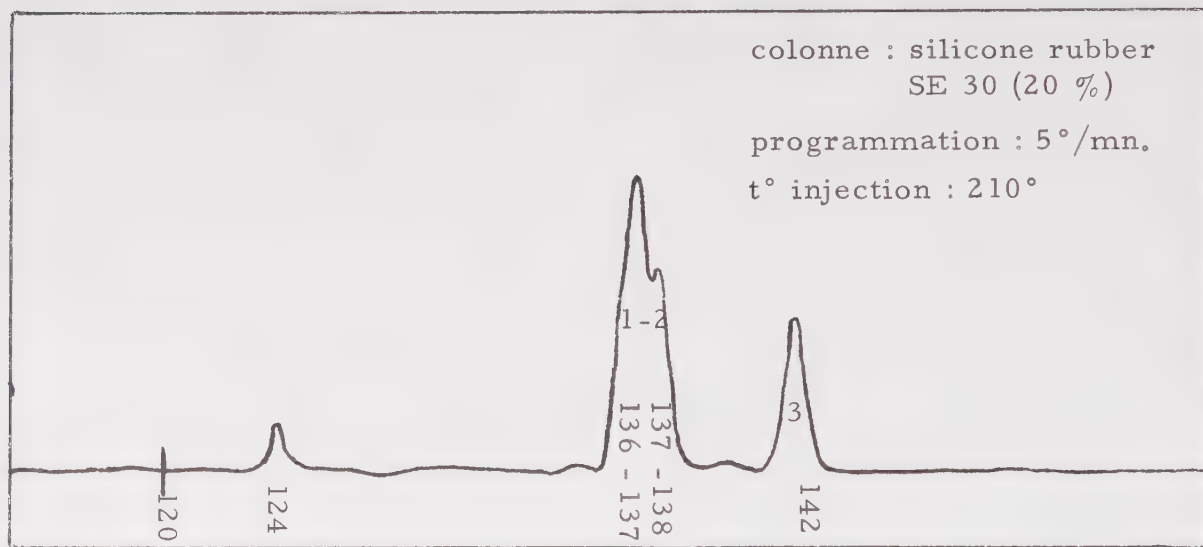
Les fractions 3, 4, 5 contiennent les diméthyl-2,3 γ -pyranes dihydro-2,3 et 5,6 presque purs. L'enrichissement en dihydro-5,6 γ -pyranne va en croissant de la fraction 2 à la fraction 5.

Le rendement global de la transformation est de 69 %.

Des distillations fractionnées dans une colonne à bande tournante (longueur : 1 m, diamètre : 0,6 cm ; vitesse : 2500 t/mn ; reflux au bouilleur: 1 gtte/sec., prise : 1 gtte/70 s.) permettent d'obtenir :

- Eb₇₆₀ = 121-122° : Diméthyl-2,3 dihydro-2,3 γ -pyranne.
- Eb₇₆₀ = 132-133° : Diméthyl-2,3 dihydro-5,6 γ -pyranne.

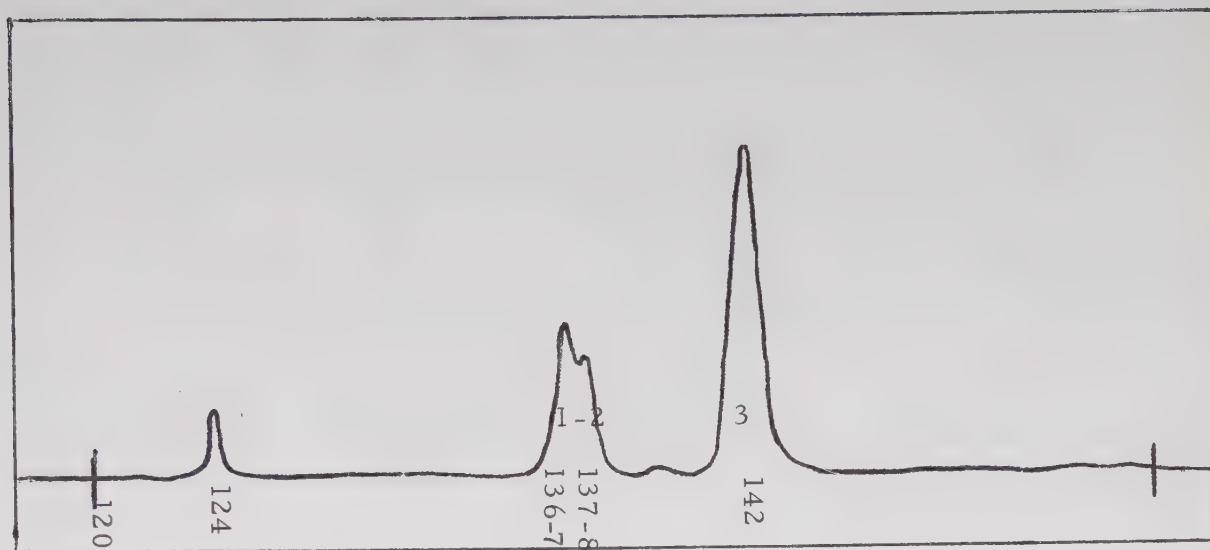
Les pourcentages respectifs étant 35 % - 65 %.



Chromatogramme de la fraction 120-125° (N° 1)

Pics N° 1 et 2 - Diméthyl-2,3 dihydro-2,3 γ -pyranne, cis + trans
% respectifs des surfaces de pic : ~ 65 % - 35 %.

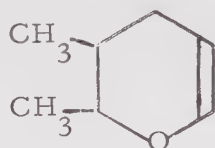
Pic N° 3 - Diméthyl-2,3 dihydro-5,6 γ -pyranne.



Chromatogramme de la fraction 125-130° (N° 2).

% respectifs de 1 et 2 : 56-44.

Diméthyl-2,3 dihydro-2,3 γ-pyranne $C_7H_{12}O$.



cis + trans

Liquide incolore, mobile, légère odeur de camphre ;

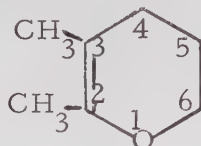
$Eb_{755} = 121-122^\circ$; $n_D^{25} = 1,4379$; $d_4^{25} = 0,874 (4)$; R. M. Calc. 33,60 ; Obs. 33,67.

Analyse $C_7H_{12}O$: Calc. % : C 74,95 H 10,78
Tr. : 74,89 10,92.

Chromatogramme - La chromatographie en phase gazeuse sur colonne polyéthylèneglycol (carbowax 20 M) à 110° , donne deux pics accolés, de temps de rétention respectifs 4 mn 40 sec. et 5 mn 10 sec. correspondants aux deux isomères cis et trans.

Le spectre I.R. de ce produit -(Spectre N° 8, p. 118) est décrit en fin de chapitre.

Diméthyl-2,3 dihydro-5,6 γ-pyranne $C_7H_{12}O$.



Liquide incolore, mobile, forte odeur camphrée ; $Eb_{755} = 132^\circ$; $n_D^{25} = 1,4502$; $d_4^{25} = 0,893$; R.M. Calc. 33,78 ; Obs. 33,76.

Analyse $C_7H_{12}O$: Calc. % : C 74,95 H 10,78
Tr. : 75,10 10,71.

La littérature donne pour ce produit : $Eb = 131^\circ$, forte odeur camphrée (65) ; $Eb_{752} = 134^\circ$; $n_D^{20} = 1,4541$; $d_{20} = 0,9082$ (66).

L'étude chromatographique, en phase gazeuse sur colonne polyéthylène-glycol à 110° , nous a donné un pic unique de temps de rétention : 6 mn 50 sec.

Le spectre I.R. (Spectre N° 9, p. 118) est décrit en fin de chapitre.

Le spectre de R.M.N. - (Spectre N° VII, p. 130) se présente comme suit :

$\delta = 1,52$ p.p.m.

3 protons (singulet) pour le méthyle en 3. L'étude en structure fine montre une décomposition en 4 pics due à un couplage avec le méthyle en 2. On trouve approximativement : $J_{CH_3, CH_3} \approx 0,6 - 0,7$ c.p.s.

$\delta = 1,67$ p.p.m.

3 protons (singulet) pour le méthyle en 2. La structure fine montre des décompositions dues aux couplages avec le méthyle en 3 et les 2 protons du groupe méthylène en 4 (couplages

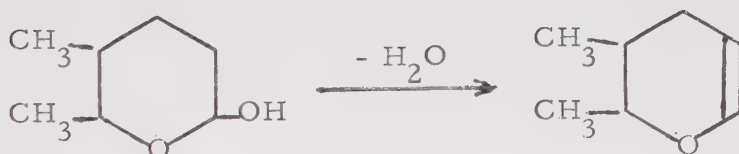
homoallyliques). Les 2 protons en 4 ne sont pas équivalents.

$\delta = 1,73 - 2,10$ p.p.m. 4 protons (multiplet) pour : les 2 protons du groupe méthylène en 4 couplés avec deux protons en 5 et avec le groupe méthyle en 2;
: les 2 protons du groupe méthylène en 5 couplés avec les 4 protons de deux groupes méthylène en 4 et 6.

$\delta = 3,78$ p.p.m. 2 protons (multiplet) pour les 2 protons du groupe méthylène en α de l'oxygène (en 6) couplés avec les protons du groupe méthylène en 5. Allure de triplet.

Preuves de structure chimiques.

a) Déshydratation du diméthyl-5, 6 hydroxy-2 tétrahydropyranne.



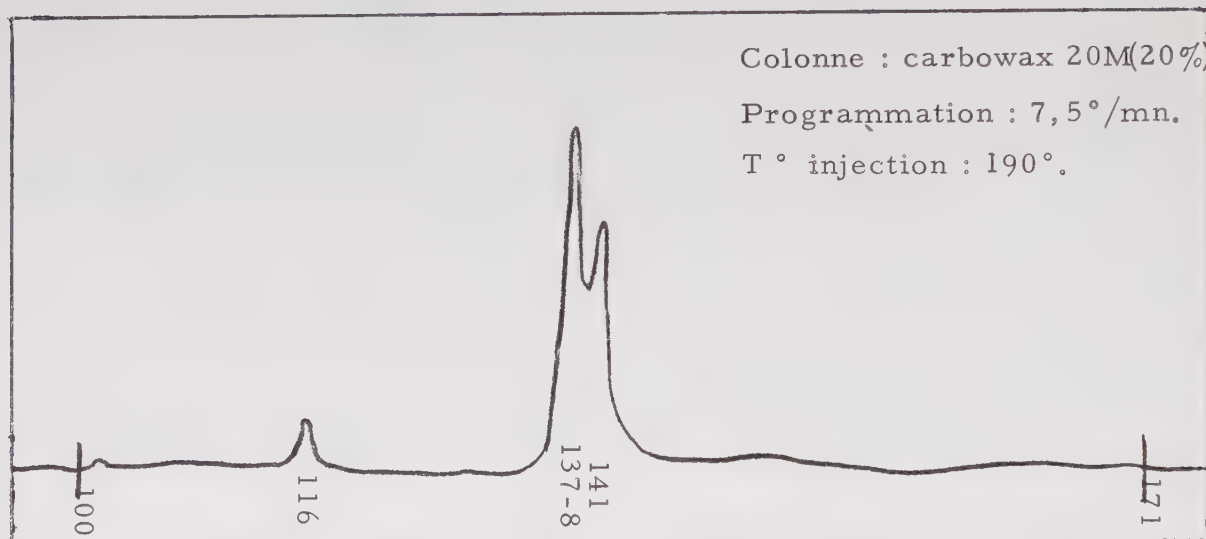
Ayant en notre possession 2 g de diméthyl-5, 6 hydroxy-2 tétrahydropyranne déjà décrit (67), nous l'avons déshydraté par distillation sous vide réduit en présence d'une trace d'acide p-toluènesulfonique.

On recueille l'eau formée et du dihydro-2, 3 γ -pyranne en très petite quantité. Il reste un résidu important de produits de condensation.

Il est difficile de purifier le produit obtenu ; cependant, l'analyse est à peu près correcte après une distillation :

Eb = $119-121^\circ$; Analyse $C_7H_{12}O$: Calc. % : C 74,95 H 10,78
Tr. : 74,38 10,75.

L'étude chromatographique et infrarouge nous permet de confirmer l'identité de ce produit de déshydratation avec le dihydro-2,3 γ -pyranne, obtenu par catalyse. L'injection d'un mélange des deux produits ne donnent pas de pics supplémentaires en chromatographie.



Chromatogramme du produit de déshydratation du tétrahydropyrannol (N°3).

b) Hydrogénation du mélange des diméthyl-2,3 dihydro-2,3 et -5,6 γ -pyrannes.

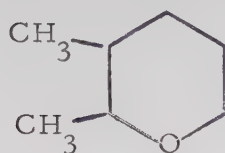
6,2 g de la fraction 125-130° (chromatogramme n°2) sont hydrogénés dans 15 cm³ de méthanol en présence de 3 g d'alliage de Raney.

Ils absorbent 750 cm³ d'hydrogène en 1 h 30, puis plus lentement 150 cm³ en 2 h. (vol. théorique : 1,2 l).

On distille 2,6 g de produits hydrogénés entre 118-122° ; Rdt = 41 %.

Il reste un résidu visqueux, en quantité trop faible pour être distillé.

Diméthyl-2, 3 tétrahydropyranne $C_7H_{14}O$.



cis + trans

Liquide incolore, mobile, odeur menthée ; $Eb_{751} = 122-23^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4225$; $d_4^{25} = 0,855$; R. M. Calc. 34,25 ; Obs. 33,97.

Analyse $C_7H_{14}O$: Calc. % : C 73,63 H 12,36
Tr. : 73,75 12,10.

Ce composé est décrit (68) : $Eb_{760} = 123-123,5^\circ$; $n_D^{20} = 1,4232$; $d_4^{20} = 0,8606$; R. M. Obs. 33,83.

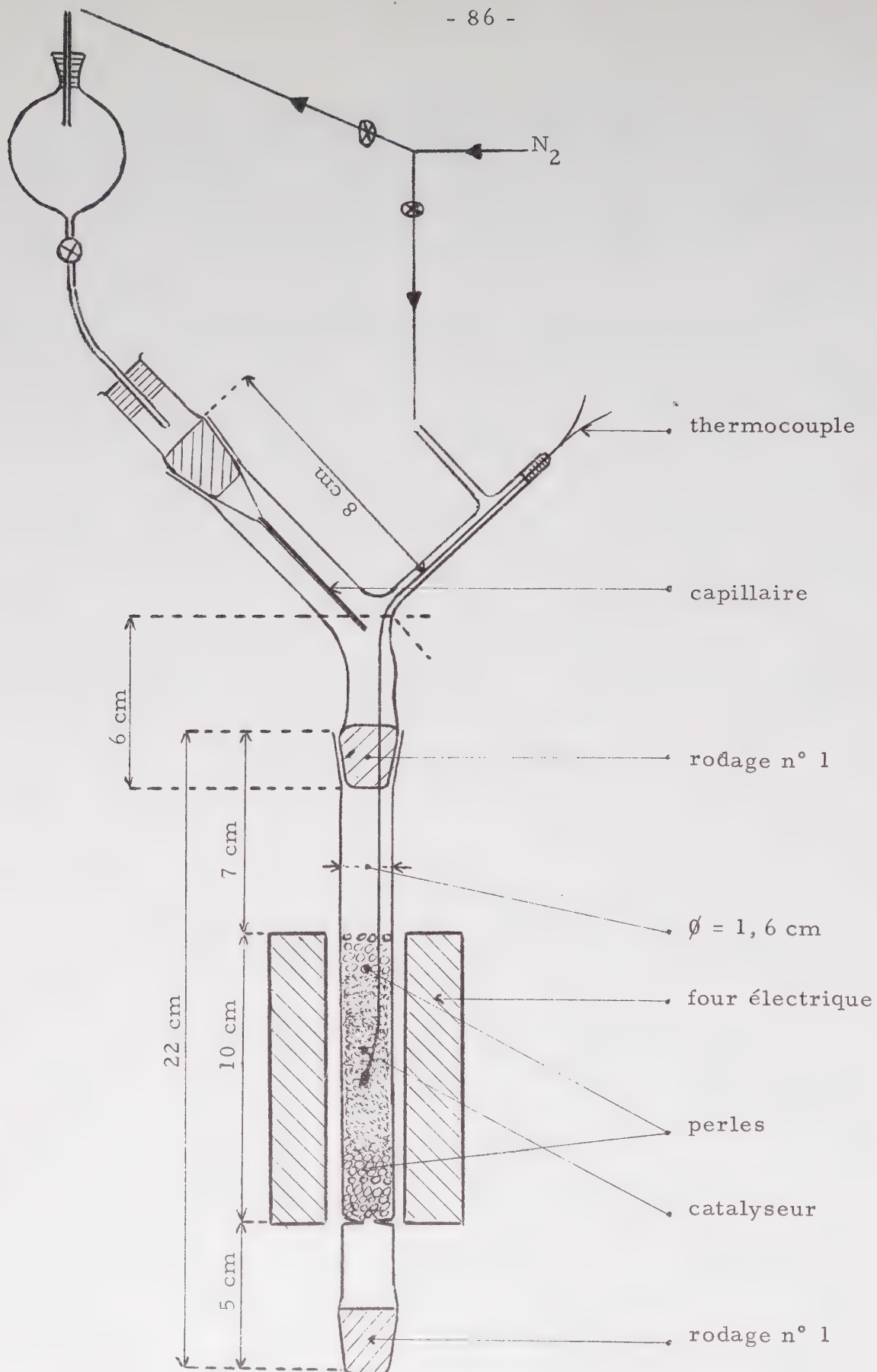
Le chromatogramme sur colonne carbowax 20 M (20 %) en programmation de température ($5^\circ/mn$), température du four à l'injection 100° , présente deux pics sortant respectivement à 123 et 127° .

2° - Déshydratation catalytique des : éthyl-4 méthyl-5 , méthyl-4 éthyl-5 et diméthyl-2, 5 méthylol-2 tétrahydrofurannes.

L'appareil utilisé est, dans son ensemble, identique à celui employé précédemment, mais la taille réduite du tube à catalyse permet de limiter le volume du catalyseur entre 5 et 10 cm^3 . Les quantités d'alcool nécessaires sont moindres mais la vitesse de production est faible.

Le débit du gaz vecteur est presque nul afin que le temps de contact des vapeurs d'alcool avec l'alumine soit suffisant.

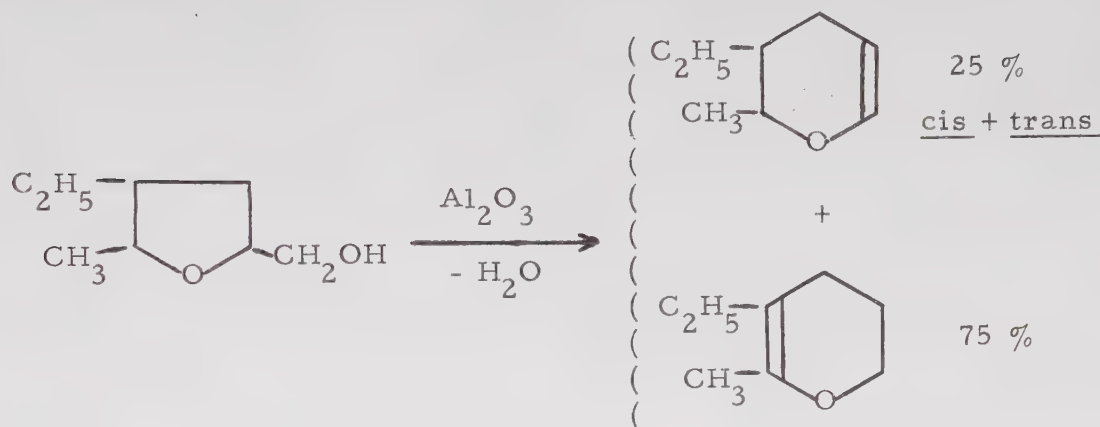
Le thermocouple plonge directement au milieu du lit catalytique.



Après chaque opération, une distillation dans une colonne à bande tournante permet d'éliminer en grande partie les produits de cracking et les produits de condensation.

Les fractions enrichies en dihydropyranes (qui sont inséparables à la distillation) sont alors passées en chromatographie préparative en phase gazeuse, généralement sur une colonne polaire.

a) Déshydratation de l'éthyl-4 méthyl-5 tétrahydrofurylcarbinol.



Conditionnement du catalyseur : (10 cm³ activés au préalable).

Nécessite environ 2 g d'alcool

Température du lit d'alumine : 200-210°.

Vitesse moyenne de coulée de l'alcool : 40-60 mg/mn.

Catalyse :

Température du lit catalytique : 305-315°.

Vitesse moyenne de coulée : 60-80 mg/mn.

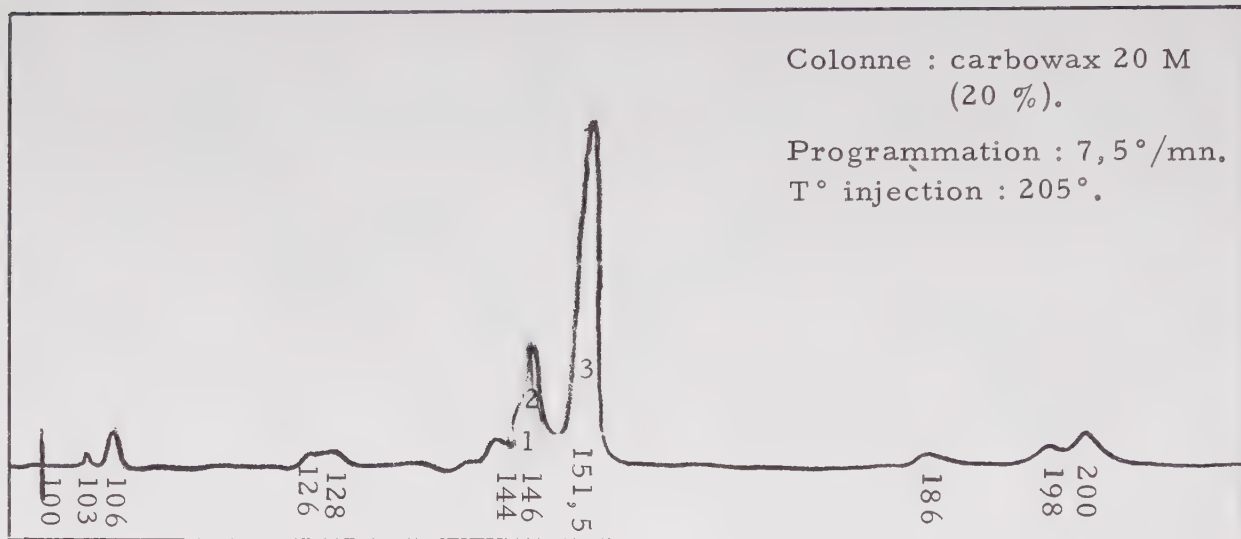
On obtient une phase organique, jaune-vert, qui, après décantation, est séchée sur du sulfate de sodium.

Le rendement global de la transformation est de 70-85 % suivant les quantités d'alcool utilisées.

Sous une pression de 739 mm, on distille entre 147-151,5°, une fraction riche en dihydropyranes.

Les dihydropyrannes isomères de position sont isolés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne polyoxyde d'éthylène (30 %) à 140°.

Les pourcentages respectifs des deux isomères sont : 25-75%.

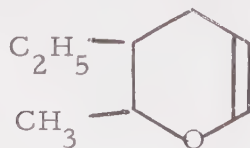


Chromatogramme des produits de la catalyse après une première purification (N° 4).

Pics 1 et 2 : Méthyl-2 éthyl-3 dihydro-2,3 γ-pyranne, cis + trans.

Pic 3 : Méthyl-2 éthyl-3 dihydro-5,6 γ-pyranne.

Méthyl-2 éthyl-3 dihydro-2,3 γ-pyranne C₈H₁₄O.



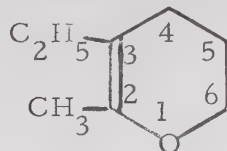
cis + trans

Liquide incolore, mobile, odeur camphrée ; Eb₇₃₉ = 148-149° ;
 $n_D^{25} = 1,4444$; $d_4^{25} = 0,874$ (1) ; R. M. Calc. 38,31 ; Obs. 38,38.

Analyse $C_8H_{14}O$: Calc. % : C 76,14 H 11,18
Tr. : 76,27 11,22.

Le spectre I.R. de ce produit - (Spectre N° 10, p. 120) est décrit en fin de chapitre.

Méthyl-2 éthyl-3 dihydro-5,6 γ-pyranne $C_8H_{14}O$.



Liquide incolore, mobile, forte odeur camphrée ; $E_b_{739} = 152^\circ$; $n_D^{25} = 1,4530$; $d_4^{25} = 0,887$; R.M. Calc. 38,49 ; Obs. 38,46.

Analyse $C_8H_{14}O$: Calc. % : C 76,14 H 11,18
Tr. : 76,16 11,28.

Le spectre I.R. (Spectre N° 11, p. 120) est décrit en fin de chapitre.

Le spectre de R.M.N. (Spectre N° VIII, p. 130) se présente comme suit :

$\delta = 0,92$ p.p.m.

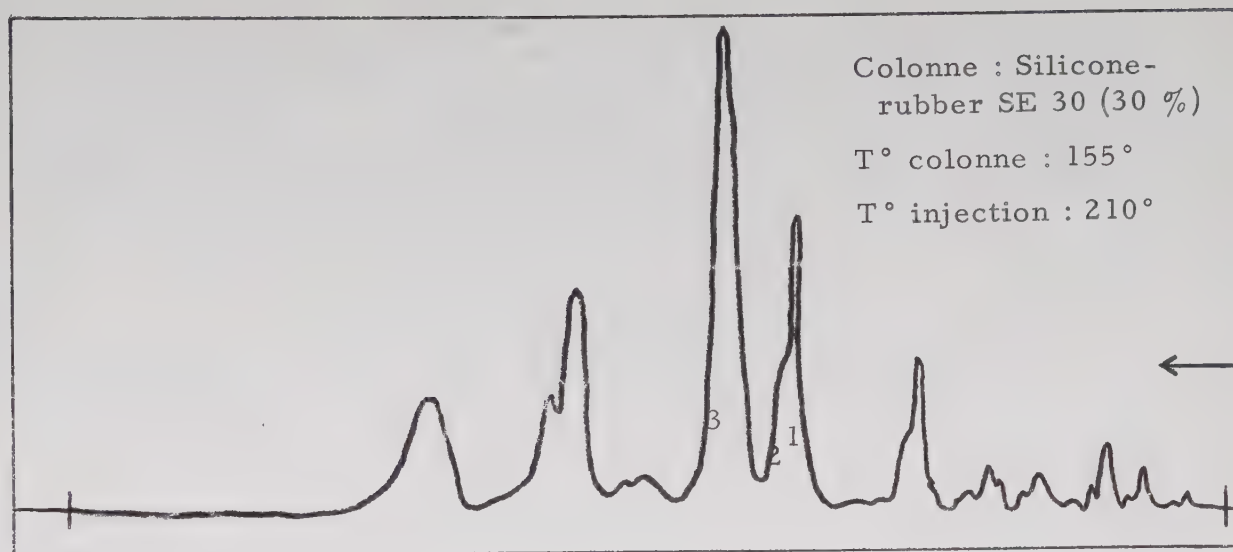
3 protons (triplet 1,2,1) pour le méthyle en 3 couplé aux deux protons du groupe méthylène en 3.
 $J_{CH_3, CH_2} = 7$ c.p.s.

$\delta = 1,65$ p.p.m.

3 protons (singulet) pour le méthyle en 2. La structure fine permet de voir les décompositions dues aux couplages homoallyliques avec les 4 protons des groupes méthylène en 3 et 4 :
 $J_{CH_3, CH_2(4)} \approx 1,7-1,8$ c.p.s.

$\delta = 1,7 - 2,17$ p.p.m.

6 protons en plusieurs pics pour les 4 protons de deux groupes méthylène en 4 et 5, superposés en partie au quadruplet (1,3,3,1) donné par les 2 protons du groupe méthylène en 3, couplés avec le groupe méthyle en 3 ($J_{CH_2, CH_3} = 7$ c.p.s. ; centre du quadruplet : 1,91 p.p.m.)

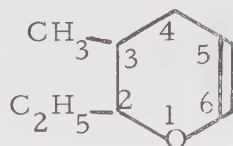


Chromatogramme du produit brut de la catalyse (N° 5)

Pics N° 1 et 2 - Ethyl-2 méthyl-3 dihydro-2,3 γ-pyranne (cis et trans)

Pic N° 3 - Ethyl-2 méthyl-3 dihydro-5,6 γ-pyranne.

Ethyl-2 méthyl-3 dihydro-2,3 γ-pyranne $C_8H_{14}O$.



cis + trans

Liquide incolore, mobile, odeur camphrée : $Eb_{750} = 145^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4388$; $d_4^{25} = 0,870$; R.M. Calc. 38,31 ; Obs. 38,14.

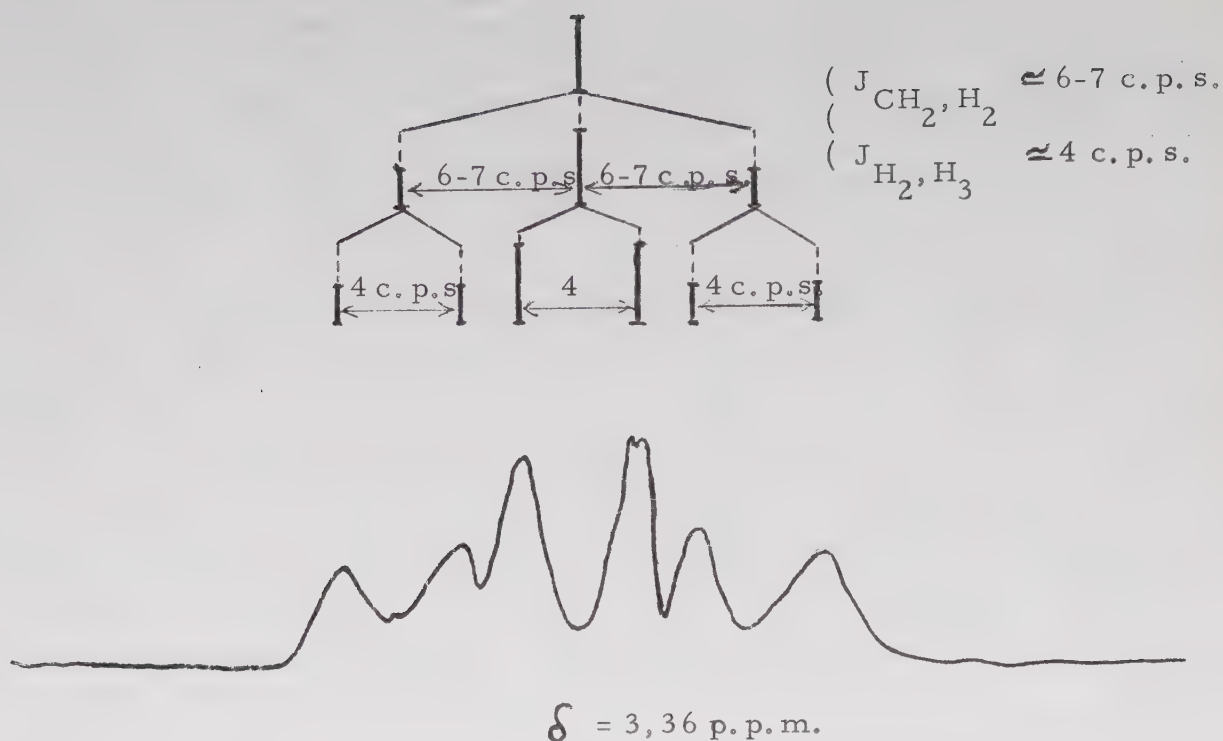
Analyse $C_8H_{14}O$:	Calc. % :	C	76,14	H	11,18
	Tr.		76,25		11,25.

Le spectre I.R. de ce produit (Spectre n° 12, p. 120) est décrit en fin de chapitre.

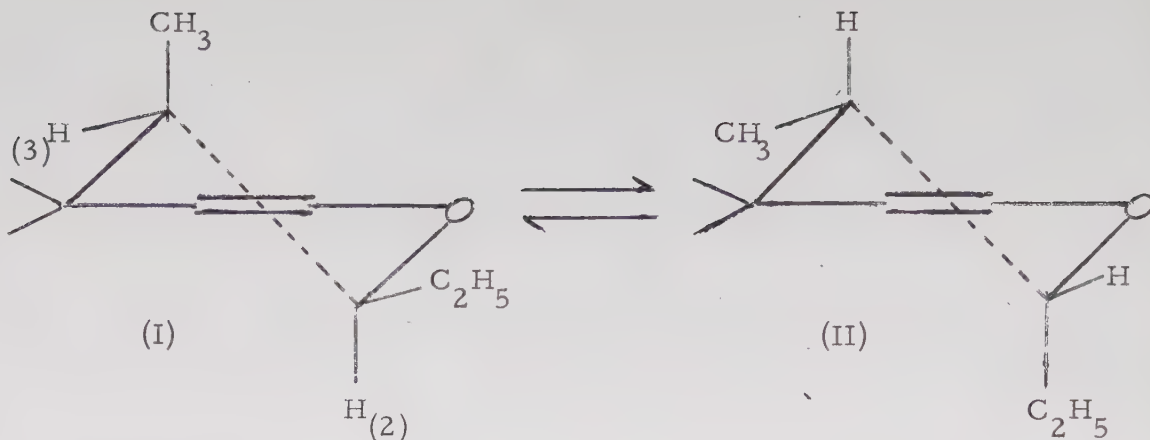
Le spectre de R.M.N. (Spectre N° V, p. 128) se présente comme suit :

- $\delta = 0,75-1,15$ p.p.m. 6 protons en 5 pics pour les 2 méthyle en 2 et 3.
La structure fine montre qu'il y a superposition :
- d'un doublet centré à 0,91 p.p.m. pour le méthyle en 3 couplé à un proton en 3 ;
 $J_{CH_3, H} \approx 6$ c.p.s.
- d'un triplet centré à 0,92 p.p.m. pour le méthyle en 2 couplé à 2 protons d'un groupe méthylène en 2 ;
 $J_{CH_3, CH_2} = 7$ c.p.s.
- $\delta = 1,2-2,4$ p.p.m. 5 protons (multiplet) pour :
- 2 protons d'un groupe méthylène en 4 couplés à 1 proton en 5 et à 1 proton en 3.
- 2 protons d'un groupe méthylène en 2 couplés à 1 proton en 2 et à un groupe méthyle.
- 1 proton en 3 couplé au méthyle en 3 et aux 2 protons du groupe méthylène en 4 ainsi qu'à un proton en 2.
- $\delta = 3,1 - 3,9$ p.p.m. 2 multiplets , pour le proton en 2, situés vers 3,34 p.p.m. (0,65 proton) et 3,72 p.p.m. (0,35 proton). Ces pourcentages correspondent sensiblement à ceux évalués en C.P.V. pour les deux isomères cyclaniques de l'éthyl-2 méthyl-3 dihydro-2,3 γ -pyranne.

La séparation de l'un des deux stéréoisomères (correspondant au premier pic du chromatogramme) est réalisée sur colonne carbowax 20 M (30 %), à 140° ; le spectre de R.M.N. est identique à celui du mélange précédent. Seule, la région 3,1 - 3,9 p.p.m. est différenciée par la présence d'un seul multiplet situé à 3,36 p.p.m. Ce multiplet est formé de 6 pics d'intensité 1,1,2,2,1,1 décomposables selon le schéma :



Le couplage J_{H_2, CH_2} est de l'ordre de 6 c.p.s. et le couplage J_{H_2, H_3} de 4 c.p.s. Comme le déplacement chimique du proton " H_2 " correspond à celui d'un proton axial, moins déblindé que le proton équatorial correspondant ($\delta = 3,72 \text{ p.p.m.}$), on peut admettre que la valeur $J_{H_2, H_3} \approx 4 \text{ c.p.s.}$ correspond à un couplage $J_{a,e}$, c'est-à-dire à un stéréoisomère de configuration cis présentant un groupe éthyle en position équatoriale et un groupe méthyle axial (I). Cela ne signifie d'ailleurs pas que la forme (II), en équilibre avec (I), (conformère auquel on peut passer par simple flexion du cycle) n'existe pas, mais que seulement, si elle existe, elle n'est présente qu'en faible quantité (inférieure à 5 %), l'équilibre étant presque entièrement déplacé vers (I) :



L'isolement défectueux de l'autre stéréoisomère ne permet pas cependant de confirmer définitivement les configurations de chacun des dihydropyrannes.

$\delta = 4,5$ p. p; m.

1 proton (multiplet) pour le proton éthylénique en 5 couplé au proton éthylénique en 6 et aux deux proton en 4.

La structure fine montre un triplet de doublet :

$J_{H_5, H_6} \approx 6$ c. p. s. ; $J_{H_5, H_4} \approx 3,5$ c. p. s.

$\delta = 6,24$ p. p. m.

1 proton (multiplet) pour le proton éthylénique en α de l'oxygène couplé au proton éthylénique en 5, et aux 2 protons en 4 par couplage allylique.

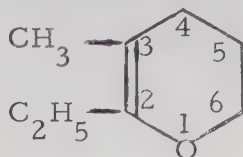
La structure fine montre un triplet de doublet :

$J_{H_6, H_5} \approx 6$ c. p. s. et $J_{H_6, H_4} \approx 1,3$ c. p. s.

(valeur moyenne).

Le couplage allylique est un couplage à travers la double liaison et 3 liaisons simples H-C-C=C-H, il se rencontre notamment dans les composés de ce type (44).

Ethyl-2 méthyl-3 dihydro-5, 6 γ-pyranne $C_8H_{14}O$.



Liquide mobile, incolore, odeur fortement camphrée ;

$Eb_{750} = 150^\circ$; $n_D^{25} = 1,4522$; $d_4^{25} = 0,888$; R.M. Calc. 38,49 ;
Obs. 38,36.

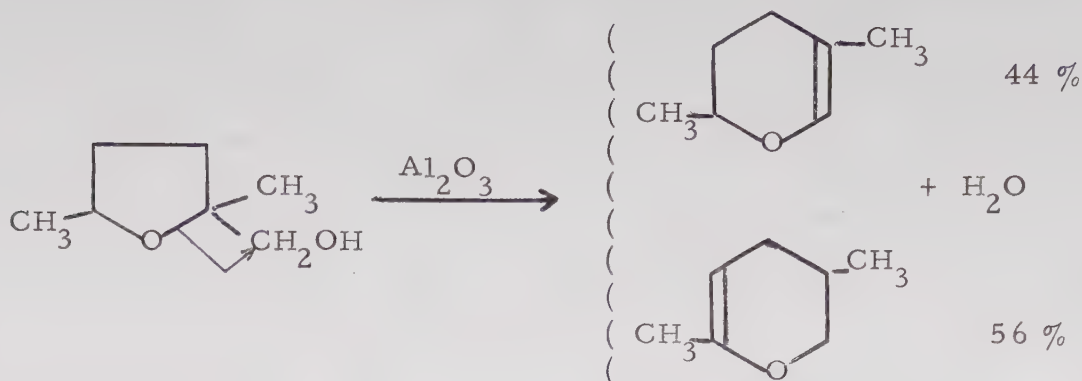
Analyse $C_8H_{14}O$: Calc. % : C 76,14 H 11,18
Tr. : 75,96 10,96.

Le spectre I.R. (Spectre n° 13, p. 122) est décrit en fin de chapitre.

Le spectre de R.M.N. (Spectre N° IX, p. 132) se présente comme suit :

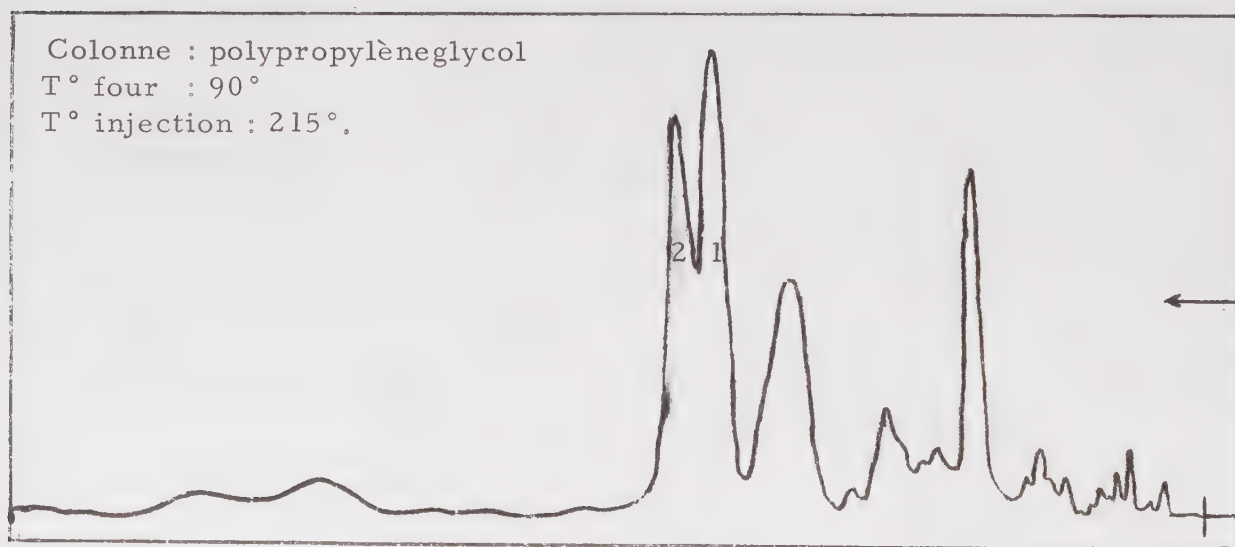
- $\delta = 0,92$ p.p.m. 3 protons (triplet 1,2,1) pour le méthyle en 2
couplé aux 2 protons du méthylène en 2 :
 $J_{CH_3, CH_2} = 7$ c.p.s.
- $\delta = 1,51$ p.p.m. 3 protons (singulet) pour le méthyle en 3.
La structure fine montre des décompositions
dues au couplage avec le méthylène en 2.
- $\delta = 1,58 - 2,25$ p.p.m. 6 protons (en plusieurs pics) pour les 4 protons
des 2 groupes méthylène en 4 et 5, superposés
en partie au quadruplet 1,3,3,1 centré à $\sim$
2,1 p.p.m. dû aux protons du méthylène en 2
couplés à 1 méthyle en 2 ; $J_{CH_2, CH_3} = 7$ c.p.s.
- $\delta = 3,8$ p.p.m. 2 protons (multiplet) pour les 2 protons du
groupe méthylène en α de l'oxygène couplés à
deux protons en 5.

c) Déshydratation du diméthyl-2,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne.



L'opération est conduite comme précédemment. L'étude des produits obtenus nous permet de vérifier que l'agrandissement de cycle procède exclusivement par ouverture du pont époxydique.

Le rendement global de la transformation est de 60 %.



Chromatogramme du produit brut de la catalyse (N° 6).

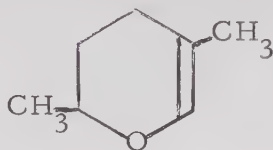
Pic N° 1 - Diméthyl-2,5 dihydro-5,6 γ-pyranne.

Pic N° 2 - Diméthyl-2,5 dihydro-2,3 γ-pyranne.

Sous une pression de 760 mm, on recueille entre 122-125°, une fraction riche en dihydropyranes.

Les deux isomères de position sont séparés par chromatographie préparative sur colonne polyoxyde d'éthylène (à 30 %) à 115°.

Diméthyl-2,5 dihydro-2,3 γ-pyranne $C_7H_{12}O$.



Liquide incolore, mobile, odeur aromatique légèrement menthée ; $Eb_{744} = 126^\circ$; $n_D^{25} = 1,4389$; $d_4^{25} = 0,879(4)$; R.M. Calc. 33,69 ; Obs. 33,54.

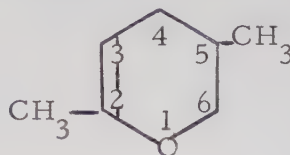
Analyse	$C_7H_{12}O$	: Calc. % :	C	74,95	H	10,78
		Tr.	:	74,79		10,70.

Nous constatons l'absolue identité des constantes physiques de ce produit et de celles du diméthyl-2,5 dihydro-2,3 γ-pyranne obtenu en produit secondaire de déshydratation du méthyl-2 hexanetriol-1,2,5.

Les spectres I.R. (Spectre N° 14, p. 122) et de R.M.N. (Spectre N° VI, p. 128) sont identiques et superposables aux spectres I.R. N° 7 et de R.M.N. N° IV.

Chromatogrammes - L'étude chromatographique en phase gazeuse montre que les produits obtenus par deux voies différentes ont le même temps de rétention (7 mn 30 sec.) sur colonne polypropylèneglycol à 86°. L'injection d'un mélange ne donne qu'un seul pic.

Diméthyl-2, 5 dihydro-5, 6 γ -pyranne $C_7H_{12}O$.



Liquide incolore, mobile, odeur aromatique ; $E_b_{744} = 123^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4391$; $d_4^{25} = 0,874$; R. M. Calc. 33,69 ; Obs. 33,76.

Analyse $C_7H_{12}O$: Calc. % : C 74,95 H 10,78
 Tr. : 74,92 10,62.

Chromatogramme - Ce produit a un temps de rétention plus faible que celui du diméthyl-2, 5 dihydro-2, 3 γ -pyranne, quelle que soit la polarité de la colonne. Sur colonne polypropylèneglycol à 86° , on trouve : 6 mn 55 sec.

Le spectre I. R. (Spectre N° 15, p. 122) est décrit en fin de chapitre.

Le spectre de R. M. N. (Spectre N° X, p. 132) se présente comme suit :

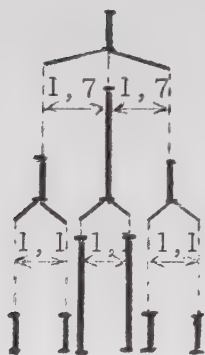
- $\delta = 0,86$ p. p. m. 3 protons (doublet 1, 1) pour le méthyle en 5, couplé à 1 proton en 5 ; $J_{CH_3, H} = 6$ c. p. s.
- $\delta = 1,63$ p. p. m. 3 protons pour le méthyle en 2 en α de l'oxygène. Ils se présentent sous la forme d'un pic avec épaulement. La structure fine a l'allure d'un doublet de triplet , ce qui est due :
- au couplage avec le proton éthylénique en 3. (on retrouve comme dans le spectre N° IV : $J_{CH_3, H} = 1,1-1,2$ c. p. s.).
 - au couplage homoallylique avec les protons du méthylène en 4. La constante de couplage semble être de l'ordre de 1,7 c. p. s.
- $\delta = 1,66 - 2,25$ p. p. m. 3 protons (multiplet) pour le groupe méthylène en 4 et le proton en 5.

$\delta = 3,16 - 4,02$ p.p.m.

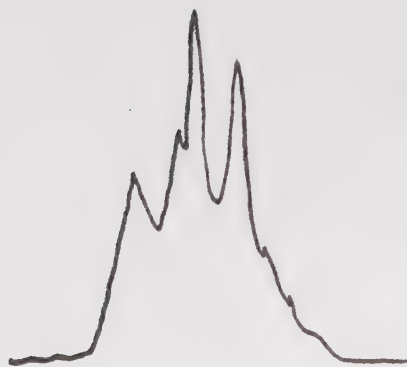
2 protons (multiplet) pour le groupe méthylène en α de l'oxygène couplé avec le proton en 5.

$\delta = 4,27$ p.p.m.

1 proton (multiplet) pour le proton éthylénique en 3 couplé aux 2 protons du groupe méthylène en 4 et au groupe méthyle en 2.



($J_{CH_3, H_4} \approx 1,7$ c.p.s.
 ($J_{CH_3, H_5} \approx 1,1 - 1,2$ c.p.s.



$\delta = 1,63$ p.p.m.

ETUDE SPECTRALE INFRAROUGE.

Nous avons reproduit les spectres infrarouges des :

- a) Diméthyl-2,3 dihydro-2,3 γ -pyranne (spectre n° 8, p. 118)
Méthyl-2 éthyl-3 dihydro-2,3 γ -pyranne (spectre n° 10, p. 120)
Éthyl-2 méthyl-3 dihydro-2,3 γ -pyranne (spectre n° 12, p. 120)
Diméthyl-2,5 dihydro-2,3 γ -pyranne (spectre n° 14, p. 122).

Sur ces spectres apparaissent les bandes caractéristiques :

- des vibrations de valence C-H, symétriques et asymétriques dans les groupes CH_3 , CH_2 :

2960 cm^{-1} FF, 2900 cm^{-1} FF, 2880 cm^{-1} FF, 2850 cm^{-1} FF (8).

2950 cm^{-1} FF, 2910 cm^{-1} FF, 2850 cm^{-1} FF (10).

2970 cm^{-1} FF, 2925 cm^{-1} FF, 2850 cm^{-1} FF (12).

- des vibrations de déformation C-H dans les groupes CH_3 , CH_2 :

1450 cm^{-1} F, 1380 cm^{-1} FF, 1460 cm^{-1} F (8)

1450 cm^{-1} M, 1380 cm^{-1} F, 1460 cm^{-1} M (10)

1440 cm^{-1} M, 1380 cm^{-1} F, 1460 cm^{-1} F (12).

- des vibrations de valence C=C :

1655 cm^{-1} FF (8), 1655 cm^{-1} F (10), 1660 cm^{-1} F (12).

- des vibrations de valence =C-H des hydrogènes éthyléniques en cis :

3050 cm^{-1} M (8), 3050 cm^{-1} M (10), 3060 cm^{-1} M (12).

- des vibrations de déformation gauche des hydrogènes éthyléniques cis :

$\sim 730 \text{ cm}^{-1}$ FF (8), $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$ F (10), $725-730 \text{ cm}^{-1}$ F (12).

- des vibrations de la structure dihydropyrannique dans la région $1030 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ avec les bandes principales :

$\text{C-O-C} \sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ FF (8), $\sim 1073 \text{ cm}^{-1}$ FF (10), 1070 cm^{-1} FF (12).

γ -O-CH=CH - 1240 cm^{-1} FF (8), 1235 cm^{-1} FF (10), 1240 cm^{-1} FF (12),
 1240 cm^{-1} F (14).

- b) Diméthyl-2,3 dihydro-5,6 γ -pyranne (spectre n° 9, p. 118).
 Méthyl-2 éthyl-3 dihydro-5,6 γ -pyranne (spectre n° 11, p. 120).
 Éthyl-2 méthyl-3 dihydro-5,6 γ -pyranne (spectre n° 13, p. 122).
 Diméthyl-2,5 dihydro-5,6 γ -pyranne (spectre n° 15, p. 122).

Sur ces spectres apparaissent les bandes caractéristiques :

- des vibrations de valence C-H, symétriques et asymétriques, dans les groupes CH_3 , CH_2 :

2900 cm^{-1} FF, 2840 cm^{-1} FF (9).
 2950 cm^{-1} FF, 2920 cm^{-1} FF, 2850 cm^{-1} FF, 2835 cm^{-1} F (11).
 2950 cm^{-1} FF, 2925 cm^{-1} FF, 2850 cm^{-1} FF (13).
 2950 cm^{-1} FF, 2920 cm^{-1} FF, 2870 cm^{-1} FF, 2840 cm^{-1} FF (15).

- des vibrations de déformation C-H, dans les groupes CH_3 , CH_2 :

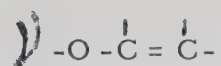
1445 cm^{-1} M, 1385 cm^{-1} F, 1465 cm^{-1} M (9).
 1450 cm^{-1} M, 1385 cm^{-1} F, 1465 cm^{-1} M (11).
 1450 cm^{-1} F, 1375 cm^{-1} M, 1465 cm^{-1} F (13).
 1440 cm^{-1} F, 1385 cm^{-1} FF, 1465 cm^{-1} FF (15).

- des vibrations de valence de la double liaison tri- ou tétrasubstituée :

1685 cm^{-1} FF (9), $1680\text{-}85 \text{ cm}^{-1}$ F (11), 1685 cm^{-1} F (13),
 1685 cm^{-1} FF (15).

- des vibrations de la structure dihydropyrannique dans la région $1030 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ avec les bandes principales :

γ -C-O-C - 1075 cm^{-1} FF (9), 1080 cm^{-1} FF (11), $\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$
 FF (13), 1070 cm^{-1} FF (15).



1255 cm^{-1} FF (9), 1255 cm^{-1} FF (11), 1245 cm^{-1} FF (13), 1260 cm^{-1} M (15).

On note en plus, pour le spectre n° 15 :

- des vibrations de valence C-H, de l'hydrogène éthylénique :

3050 cm^{-1} M, 3010 cm^{-1} f.

- des vibrations de déformation gauche de l'hydrogène éthylénique :

765 cm^{-1} FF, 685 cm^{-1} f.

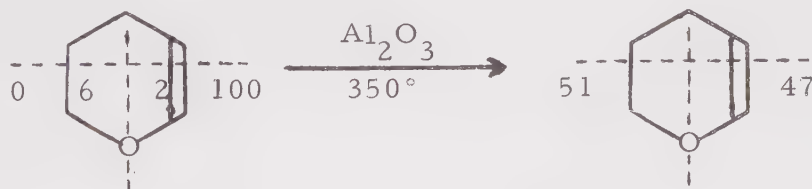
CHAPITRE II.

ISOMERISATION SUR ALUMINE D'UN DES DIHYDROPYRANNES OBTENUS .

PARTIE THEORIQUE, RESULTATS OBTENUS.

L'étude du comportement du dihydro γ -pyranne sur alumine, faite par WILSON (réf. cit.) montra qu'il y avait coupure en acroléine et éthylène à haute température (supérieure à 300°) et surtout une déshydratation importante de ce dernier en matériaux hydrocarbonés ($C_{5.6}H_n$).

Quelques années plus tard, GENSLER et coll. (réf. cit.) remarquèrent, après passage sur alumine à 350° d'un dihydropyranne marqué (carbone 14 en position 2), un partage de l'activité aux positions 2 et 6 du produit récupéré :

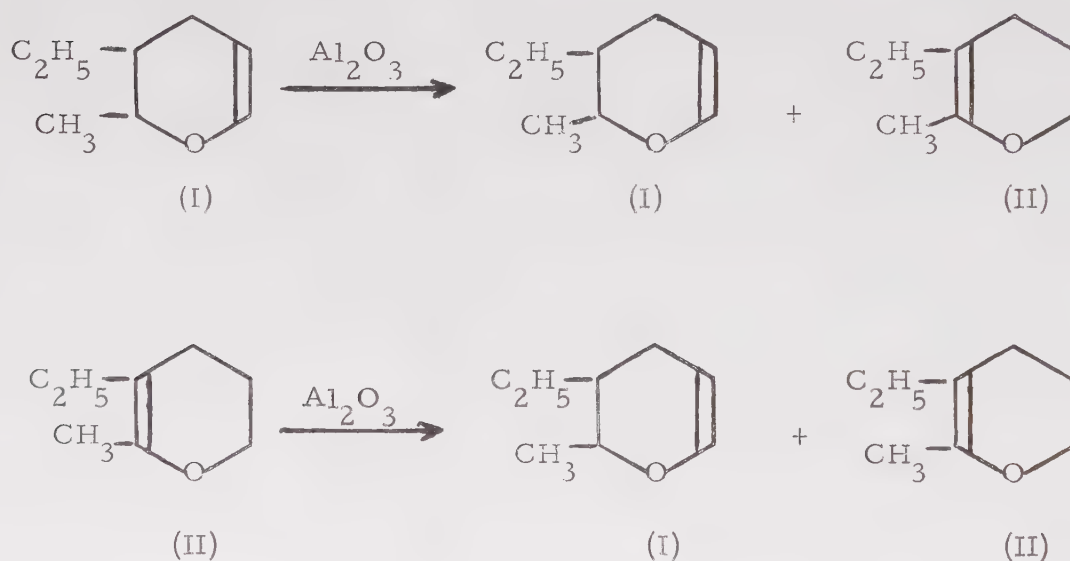


L'étude de l'isomérisation sur alumine, à différentes températures, d'un dihydropyranne disubstitué permettra de confirmer et de généraliser cette réaction de manière beaucoup plus concrète.

Nous avons constaté que soit le méthyl-2 éthyl-3 dihydro-2,3 γ -pyranne (I), soit le méthyl-2 éthyl-3 dihydro-5,6 γ -pyranne (II), coulé sur alumine, permettait d'obtenir un mélange de (I) et de (II), souillé par de nombreux produits de dégradation.

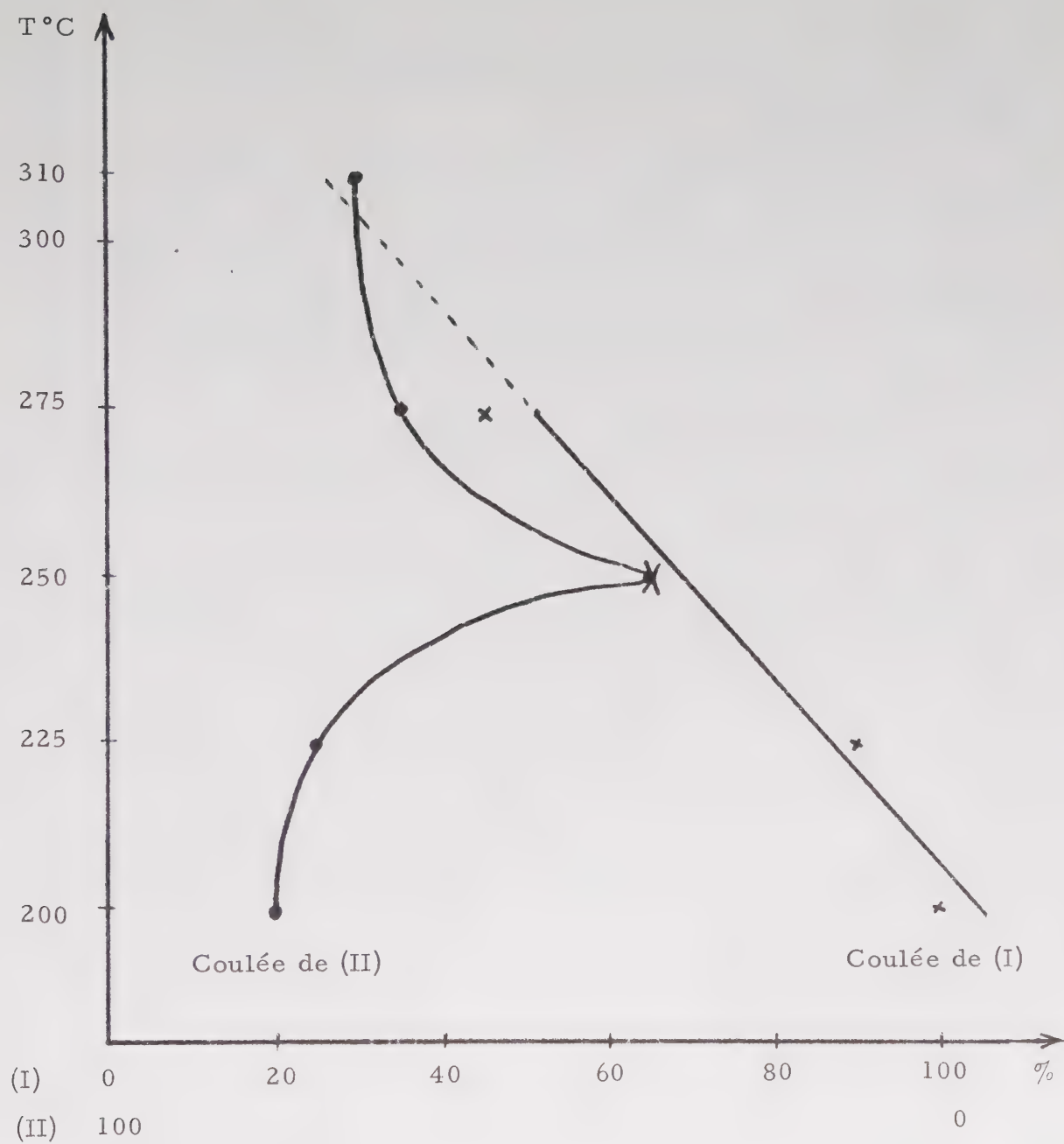
Les quantités respectives des deux produits dans le mélange final dépendaient de l'isomère coulé initialement et de la température du lit catalytique pour une même vitesse de passage et un même volume de catalyseur.

Les essais ont été limités par les faibles quantités de produits purs en notre possession. Les résultats obtenus sont reproduits graphiquement sur les courbes ci-contre :



Cette brève étude permet de confirmer les échanges intramoléculaires d'ion hydrure, prévus dans le chapitre précédent, des dihydropyrans traités sur alumine. L'importance des dégradations, lors de ce traitement thermique et catalytique, limite l'intérêt des mesures de l'équilibre d'isomérisation.

Cette étude est actuellement reprise sur des dihydro γ -pyrannes monosubstitués moins fragiles.



PARTIE EXPERIMENTALE .

MODE OPERATOIRE

On utilise l'appareil de catalyse avec un volume de catalyseur réduit : 5 cm^3 .

Pour chaque essai, l'alumine a été renouvelée et activée pendant 3 h à 450° sous courant d'azote, puis conditionnée par la coulée lente de 0,2-0,3 g en 5 mn du dihydropyranne étudié. Pendant cette opération, le lit catalytique était porté à $160-170^\circ$ et le courant d'azote régulé à $\approx 0,5 \text{ cm}^3/\text{mn}$.

L'alumine conditionnée était ensuite portée à la température désirée, le débit d'azote augmenté à $1,5 \text{ cm}^3/\text{mn}$ et le dihydropyranne pur coulé à la vitesse moyenne de $160-180 \text{ mg}/\text{mn}$.

Nous avons constaté qu'une vitesse de coulée plus faible ou un débit d'azote plus lent, en augmentant le temps de contact des vapeurs avec le catalyseur, donnait presque exclusivement des produits de dégradation.

Le produit récupéré après le passage sur alumine était injecté en chromatographie en phase gazeuse et les pourcentages relatifs des deux isomères calculés par planimétrie.

Le repérage des pics correspondants aux dihydropyrannes était réalisé par injection de produits purs au mélange.

La colonne utilisée était une silicone rubber SE 30 (30 %) permettant d'éluer facilement les produits lourds formés.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les résultats obtenus sont résumés en deux tableaux (V et VI).

On observe :

- après la coulée du dihydro-2,3 γ -pyranne (isomère cis et trans), la disparition du premier des deux pics correspondants à ce produit.

- après la coulée du dihydro-5,6 γ -pyranne à 310°, un pourcentage relatif identique (aux erreurs de calcul près) à celui obtenu lors de la catalyse de l'éthyl-4 méthyl-5 tétrahydrofurylecarbinol à cette même température.

Le méthyl-2 éthyl-3 dihydro-2,3 γ -pyranne est dégradé complètement par un passage sur le catalyseur à 310°.

Il semble qu'il y ait, dans le cas de l'isomère (I), une isomérisation régulière en fonction de la température en l'isomère éthylénique le plus stable (II).

Par contre, pour l'isomère (II), l'isomérisation en (I) accuse un maximum à 250°, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'à haute température, l'équilibre est déplacé préférentiellement vers le produit le plus thermostable.

Tableau V.

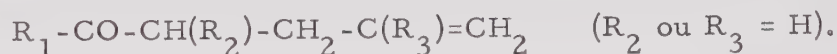
C_2H_5 CH_3 (I) $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3}$ C_2H_5 CH_3 (I) $+$ C_2H_5 CH_3 (II)		
Température du lit catalytique : °C	Proportions relatives des deux isomères % (I) % (II)	
200	100	0
225	90	10
250	65	35
275	45	55
310	dégradation ϵ	dégradation ϵ

Tableau VI.

C_2H_5 CH_3 (II) $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3}$ C_2H_5 CH_3 (I) $+$ C_2H_5 CH_3 (II)		
Température du lit catalytique : °C	Proportions relatives des deux isomères % (I) % (II)	
200	20	80
225	25	75
250	65	35
275	35	65
310	30	70

CONCLUSIONS GENERALES .

Dans le présent travail, nous avons préparé des cétones γ -éthyléniques :



Par hydrolyse des chlorhydrines de ces cétones, nous avons obtenu des cétodriols $R_1-CO-CH(R_2)-CH_2-C(R_3)(OH)-CH_2OH$ qui, par hydrogénation, conduisent aux triols-1,2,5 correspondants.

La déshydratation des triols-1,2,5 permet d'obtenir :

- dans le cas de deux hydroxyles secondaires en γ ($R_3=H$), uniquement des cycles furanniques ;
- lorsque le groupement hydroxyle en position 2 est tertiaire ($R_3 \neq H$), un cycle pyrannique concurrentiellement à la formation du cycle furannique.

Nous avons observé :

- que la déshydratation catalytique sur alumine des dialcoyl-4,5 ou -2,5 tétrahydrofurylecarbinols permet, par agrandissement de cycle, l'obtention de dihydro γ -pyranes.

- que la transposition opérait par la rupture de la liaison de valence C-O du cycle furannique sans isomérisation secondaire et qu'il se formait, à côté du dihydro-2,3 γ -pyranne disubstitué attendu, son

isomère de position, le dihydro-5,6 γ -pyranne disubstitué. Ceci permet de généraliser les travaux de GENSLER et coll. aux homologues de l'alcool tétrahydrofurfurylique et du dihydro γ -pyranne.

- que, lors de la catalyse, l'isomère éthylénique le plus substitué, donc le plus stable, se formait préférentiellement.

Enfin, nous avons étudié le comportement sur le catalyseur de déshydratation de deux des dihydropyrannes isomères de position obtenus, et montré qu'intervient un équilibre d'isomérisation déplacé, à haute température, vers le produit le plus thermostable.

DONNEES TECHNIQUES .

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE.

Les spectres infrarouges ont été effectués en film :

- sur un appareil PERKIN-ELMER, modèle 21 (NaCl) : Spectres N° 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 12, 13 ;
- sur un appareil PERKIN-ELMER, modèle 237 B : Spectres N° 5, 6, 7, 11, 14, 15.

SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE.

Les spectres ultraviolets ont été effectués sur un appareil BECKMAN, type DB.

La précision sur la mesure de la longueur d'onde d'absorption est de l'ordre de $\pm 1,2 \text{ m}\mu$.

La précision sur la mesure du coefficient d'extinction molaire est d'environ 5 %.

SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Les spectres ont été effectués en solution dans le tétrachlorure de carbone, la référence interne étant le tétraméthylsilane.

Les déplacements sont donnés par rapport au tétraméthylsilane en valeur de δ . Les constantes de couplage sont exprimées en cycles par seconde .

Ces spectres ont été effectués :

- Sur un appareil VARIAN, type DP 60 : Spectres N° I, VII.
- Sur un appareil VARIAN, type A-60 : Spectres N° II, III, IV, V, VI, VIII, IX , X.

CONSTANTES PHYSIQUES.

- Les températures d'ébullition et les points de fusion sont donnés non corrigés.

- Les indices de réfraction sont mesurés sur un réfractomètre O. P. L., à $\pm 0,0002$.

SPECTRES INFRAROUGES

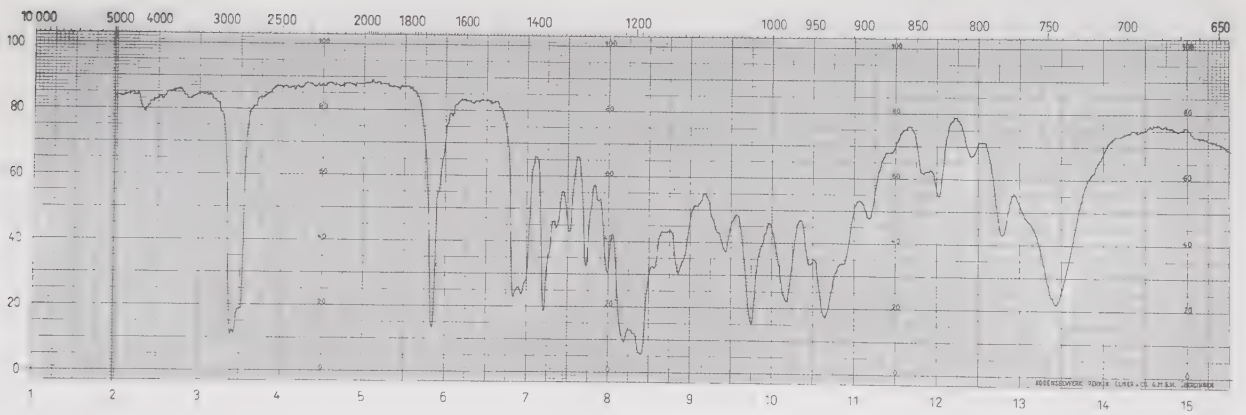
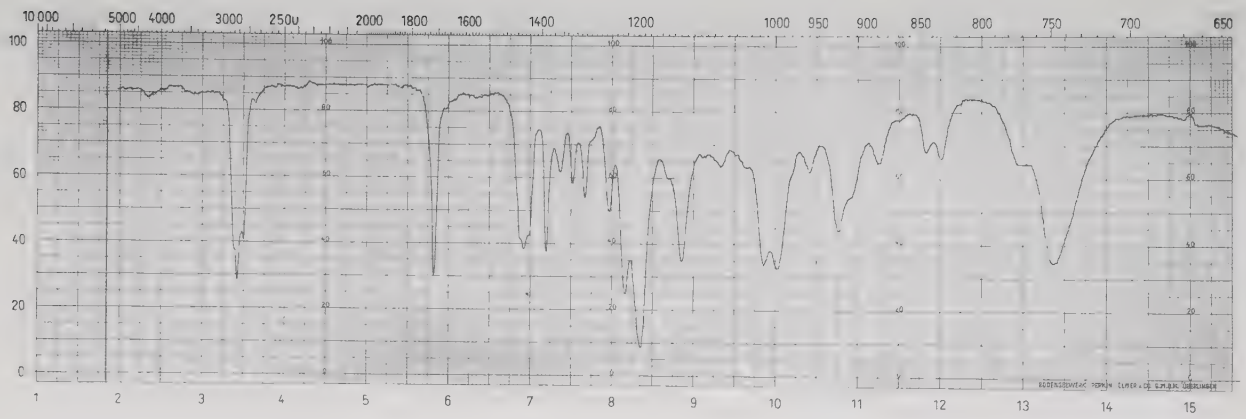
SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

SPECTRES I. R.

Spectre N° 1 - Diméthyl-4,5 chlorométhyl-2 dihydro-2,3 furanne (pur).

Spectre N° 2 - Ethyl-4 méthyl-5 chlorométhyl-2 dihydro-2,3 furanne
(pur).

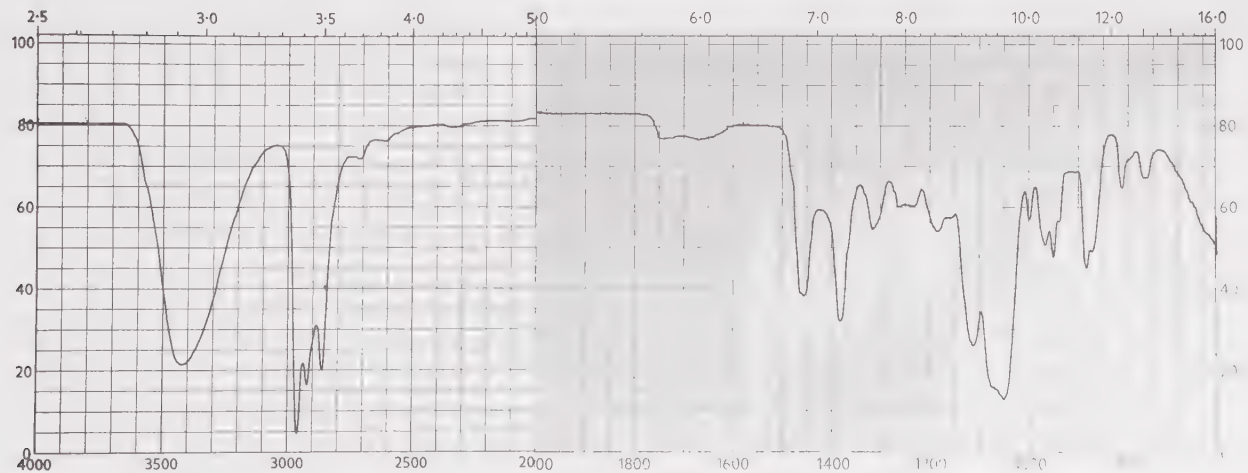
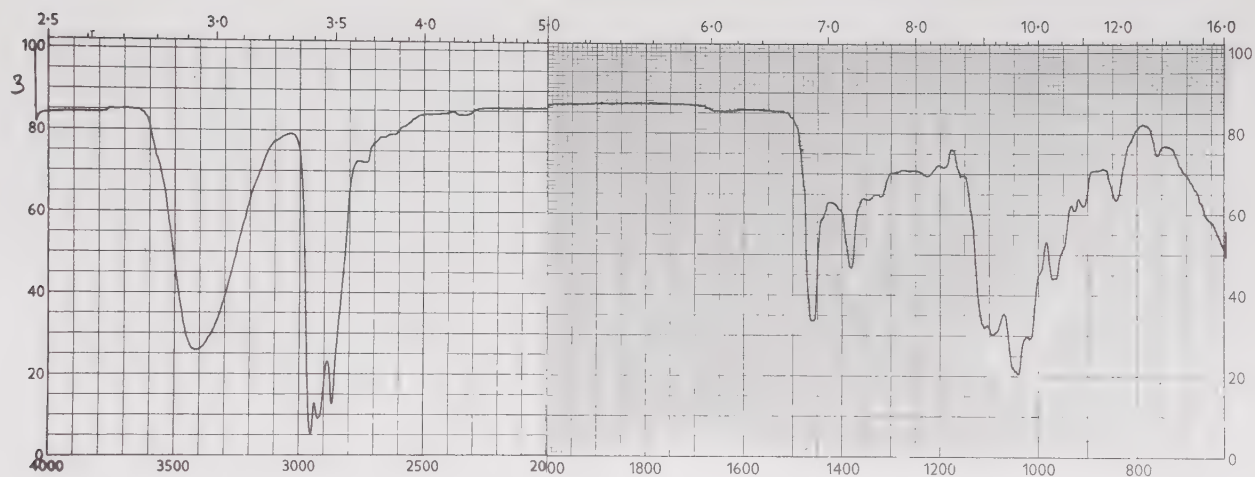
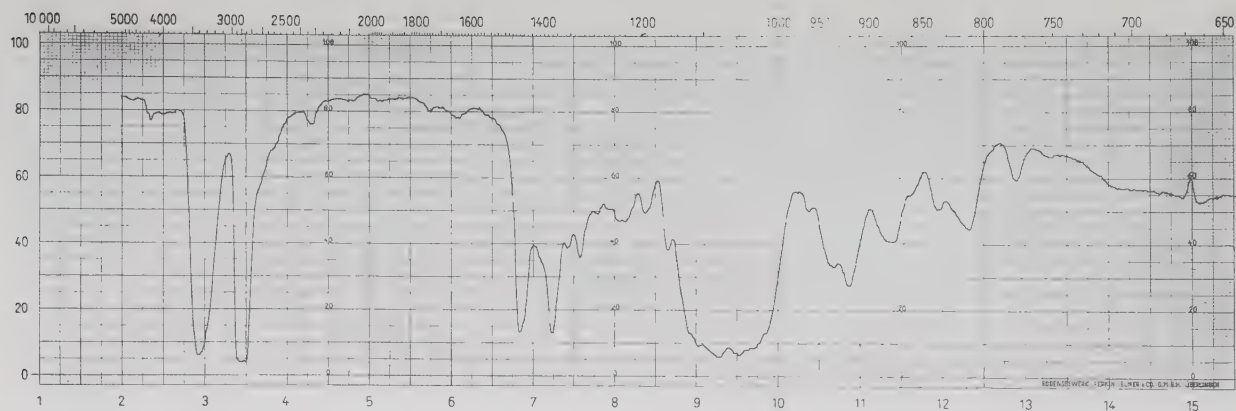
Spectre N° 3 - Diméthyl-4,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne (pur).



Spectre N° 4 - Ethyl-4 méthyl-5 méthylol-2 tétrahydrofuranne (pur).

Spectre N° 5 - Méthyl-4 éthyl-5 méthylol-2 tétrahydrofuranne (pur).

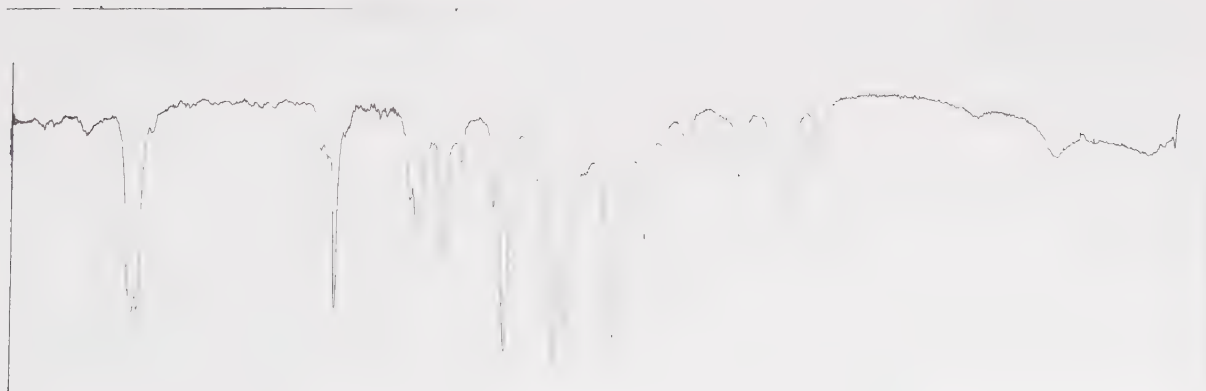
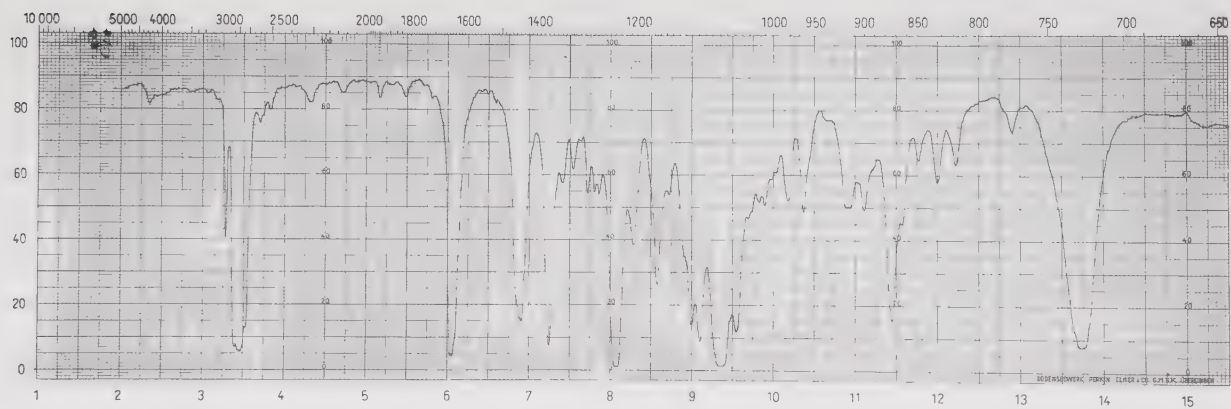
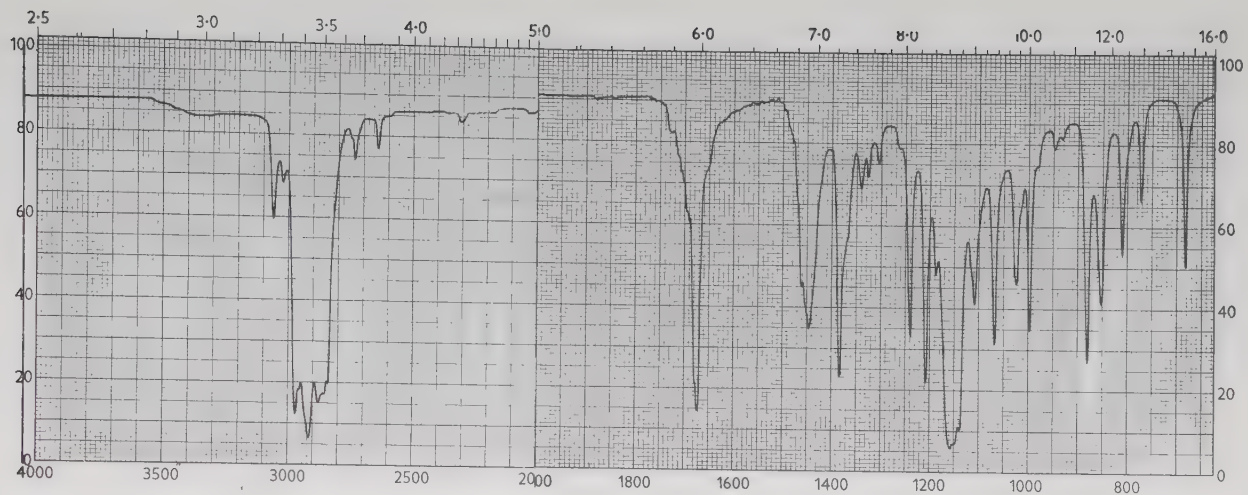
Spectre N° 6 - Diméthyl-2,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne (pur).



Spectre N° 7 - Diméthyl-2,5 dihydro-2,3 γ-pyranne (pur).

Spectre N° 8 - Diméthyl-2,3 dihydro-2,3 γ-pyranne (pur).

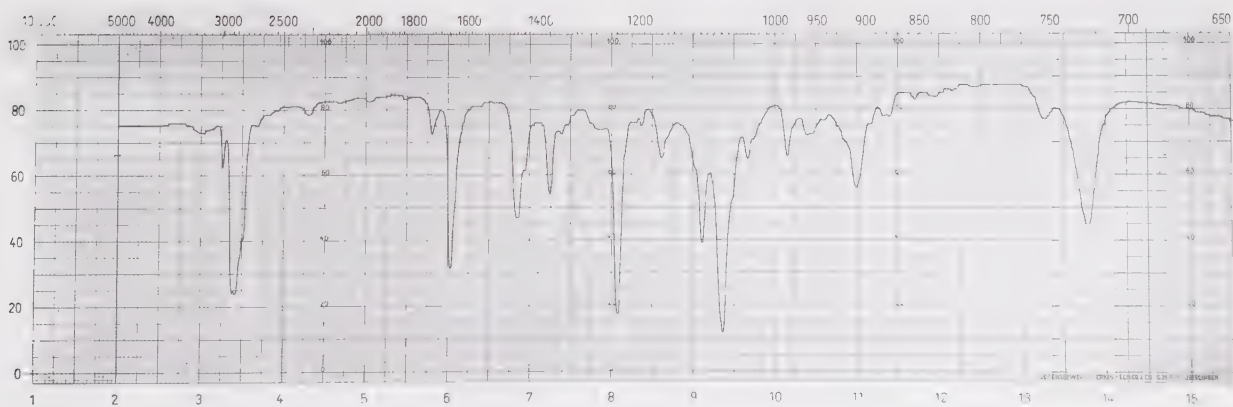
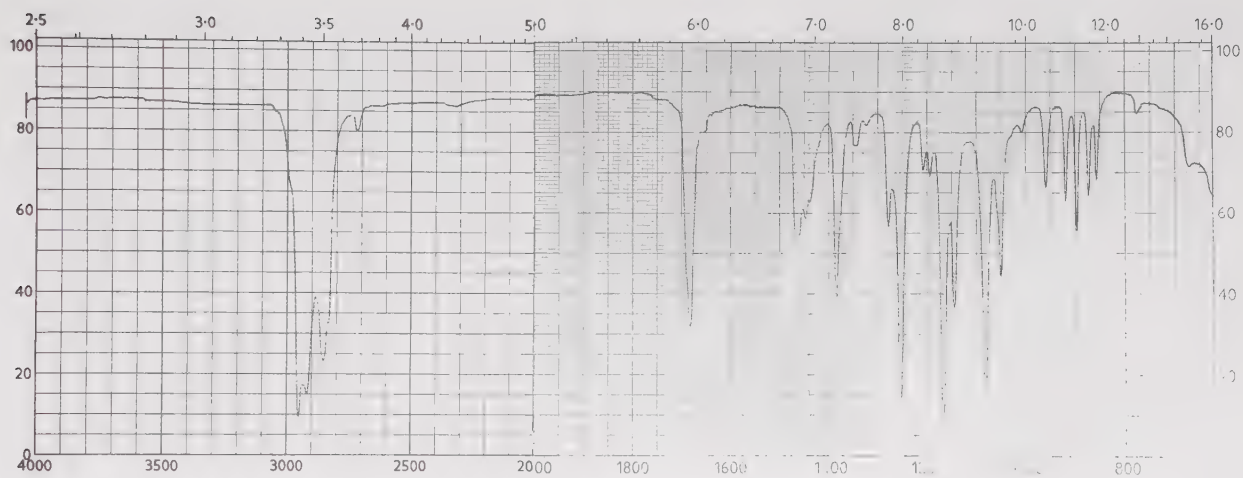
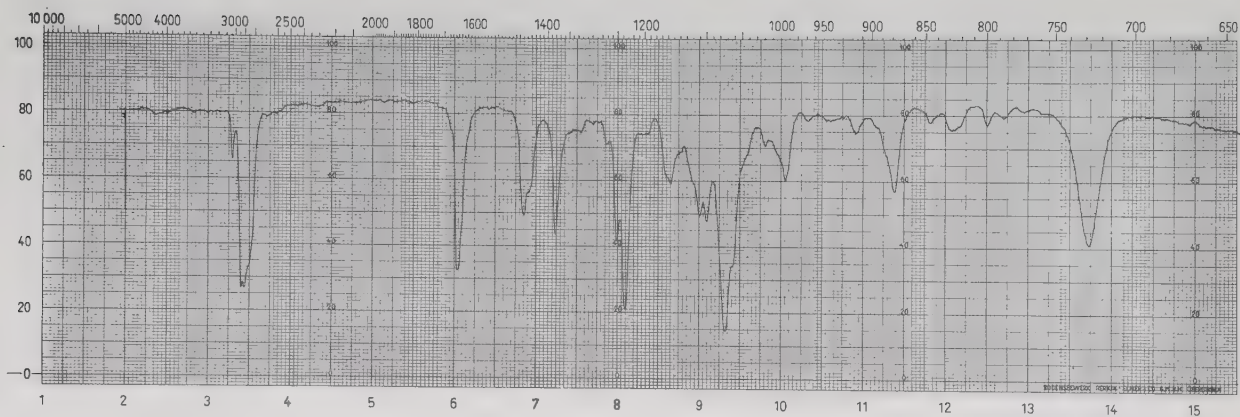
Spectre N° 9 - Diméthyl-2,3 dihydro-5,6 γ-pyranne (pur)



Spectre N° 10 - Méthyl-2 éthyl-3 dihydro-2,3 γ -pyranne (pur).

Spectre N° 11 - Méthyl-2 éthyl-3 dihydro-5,6 γ -pyranne (pur).

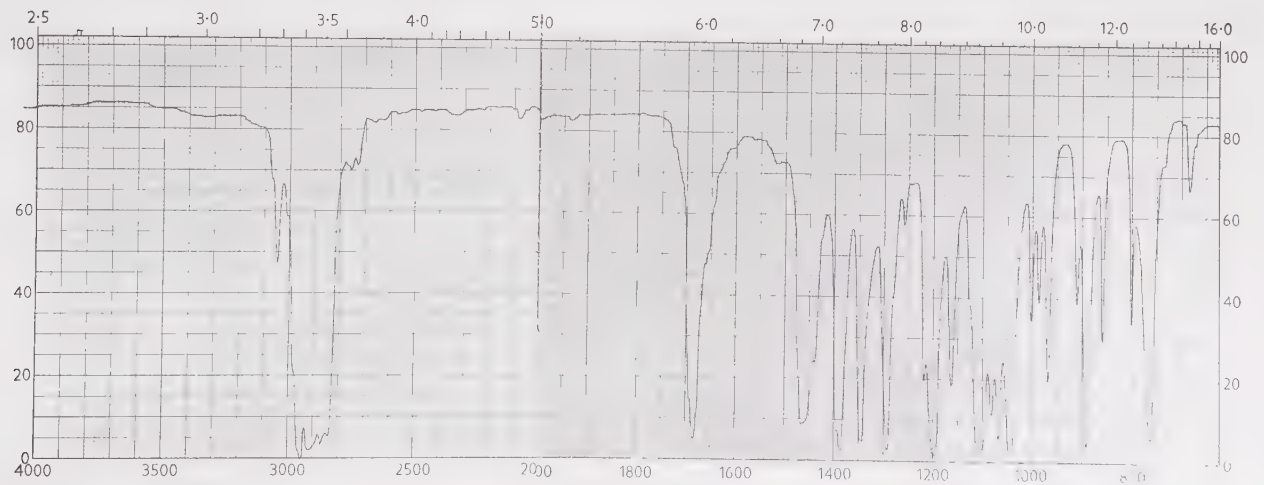
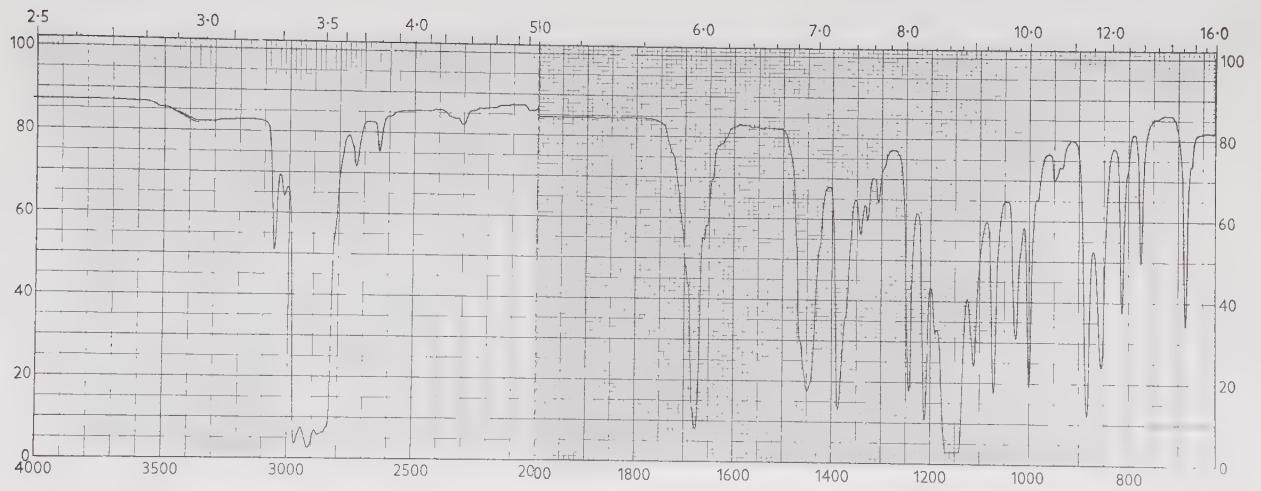
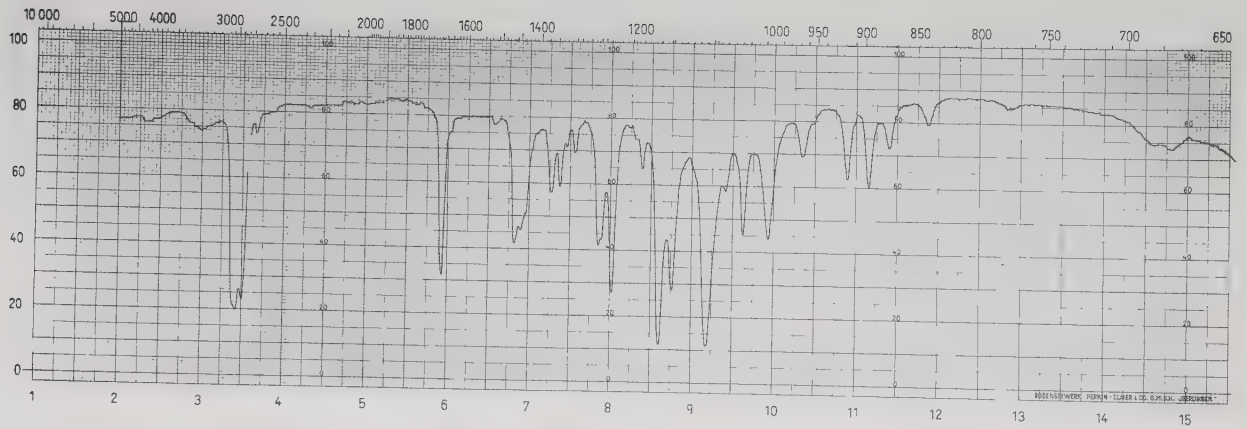
Spectre N° 12 - Ethyl-2 méthyl-3 dihydro-2,3 γ -pyranne (pur).



Spectre N° 13 - Ethyl-2 méthyl-3 dihydro-5, 6 γ-pyranne (pur).

Spectre N° 14 - Diméthyl-2, 5 dihydro-2, 3 γ-pyranne (pur).

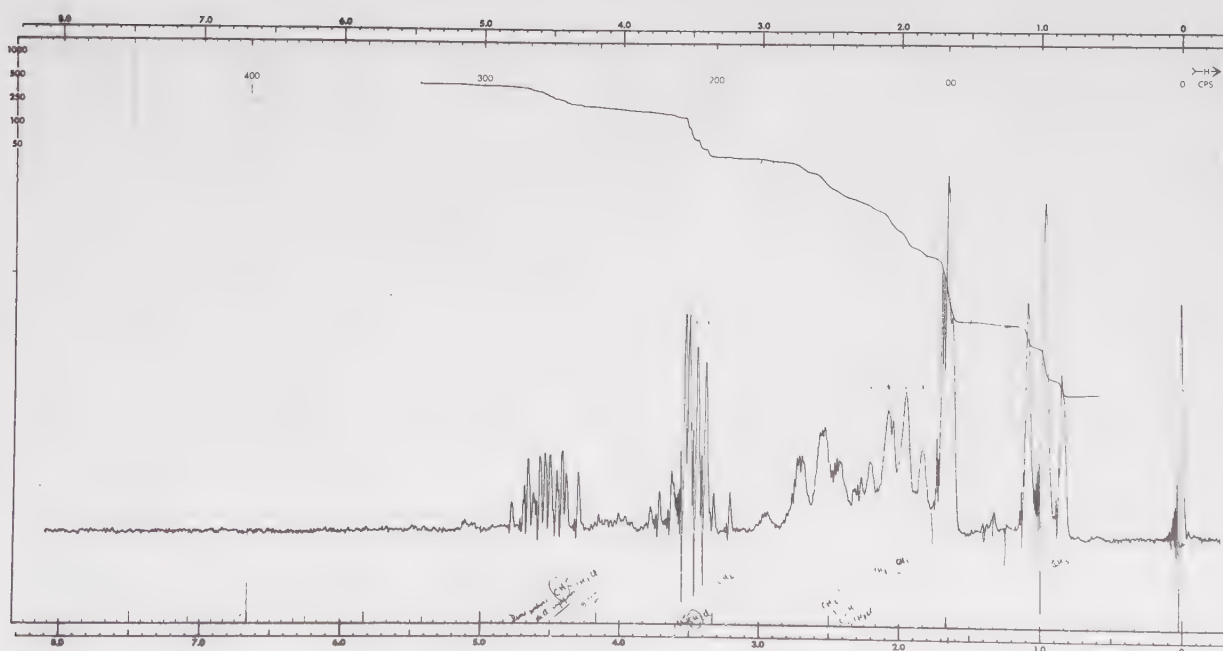
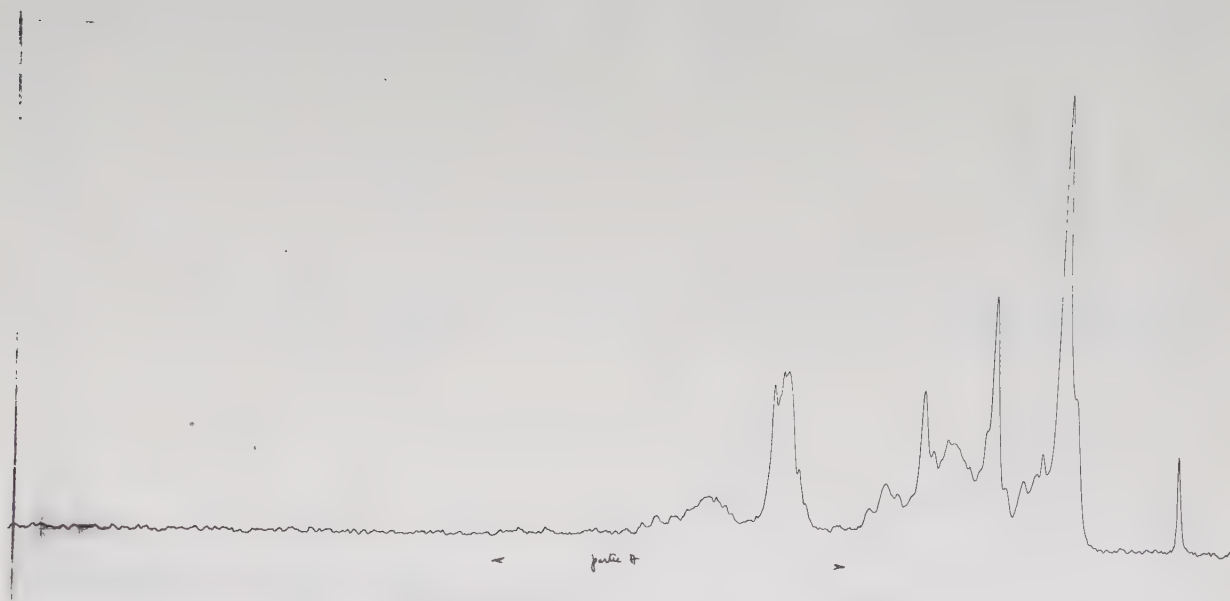
Spectre N° 15 - Diméthyl-2, 5 dihydro-5, 6 γ-pyranne (pur).



SPECTRES de R. M. N.

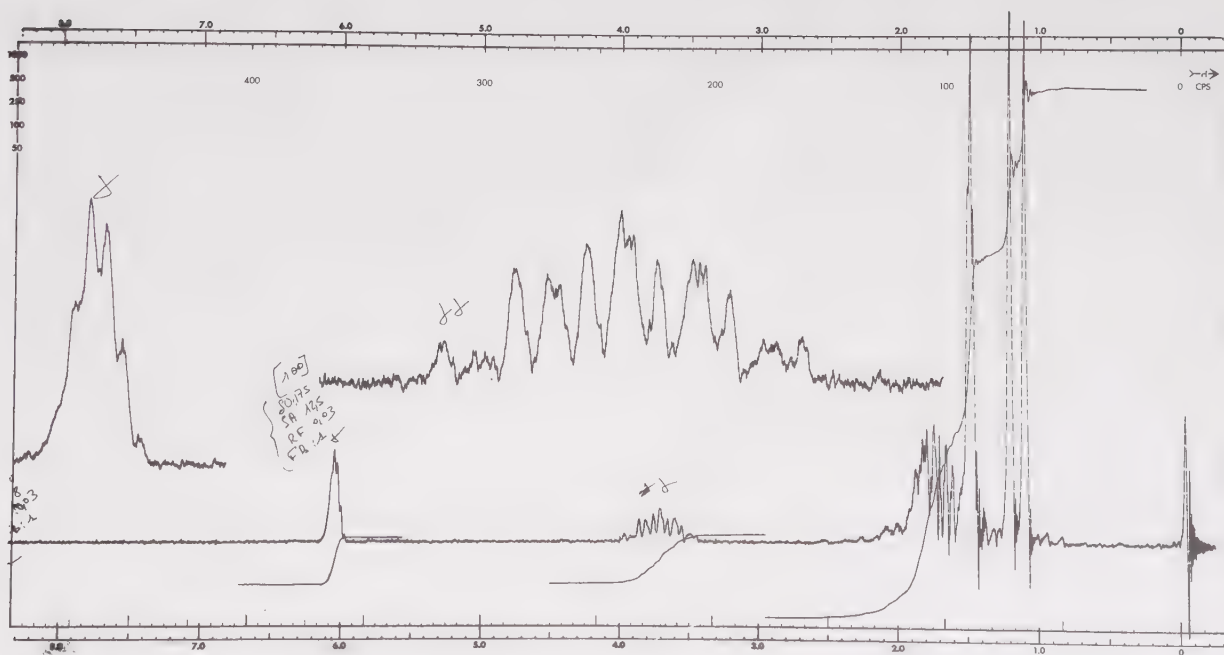
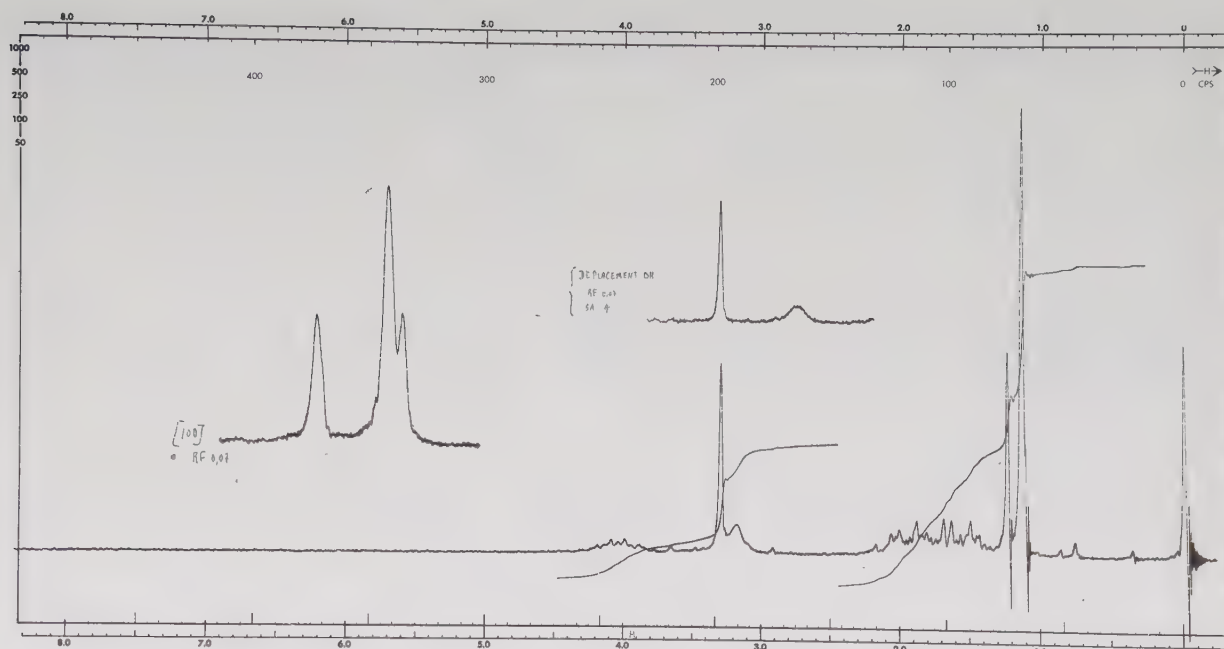
Spectre N° I - Diméthyl-4,5 chlorométhyl-2 dihydro-2,3 furanne.

Spectre N° II - Ethyl-4 méthyl-5 chlorométhyl-2 dihydro-2,3 furanne.



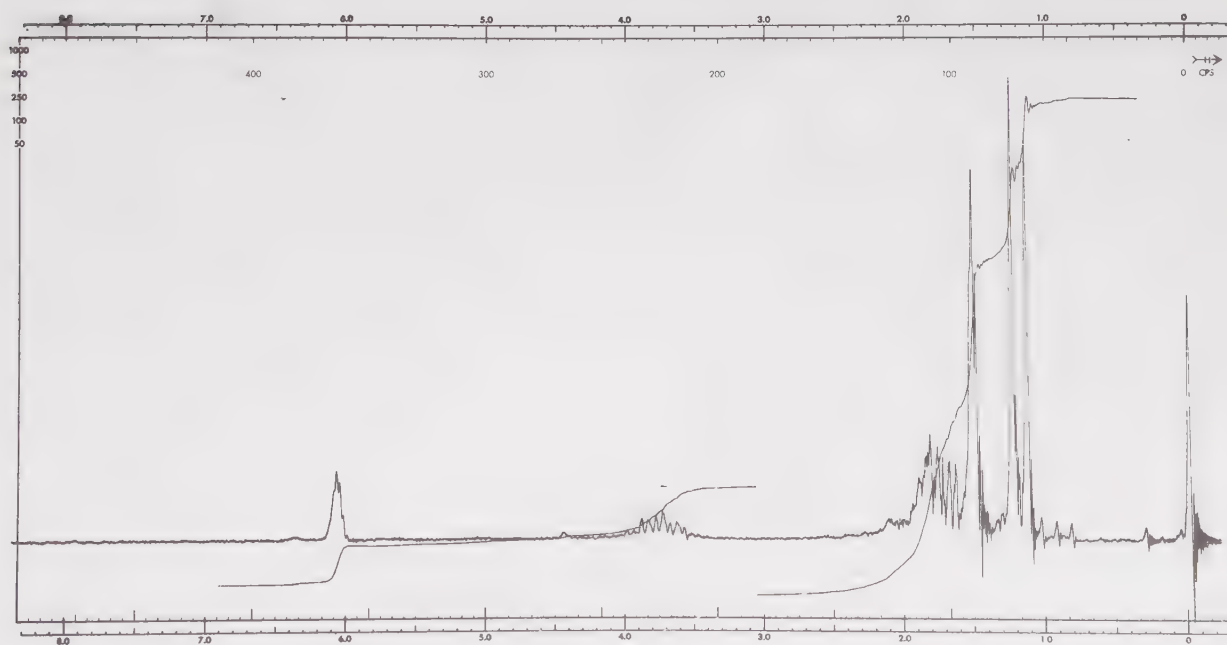
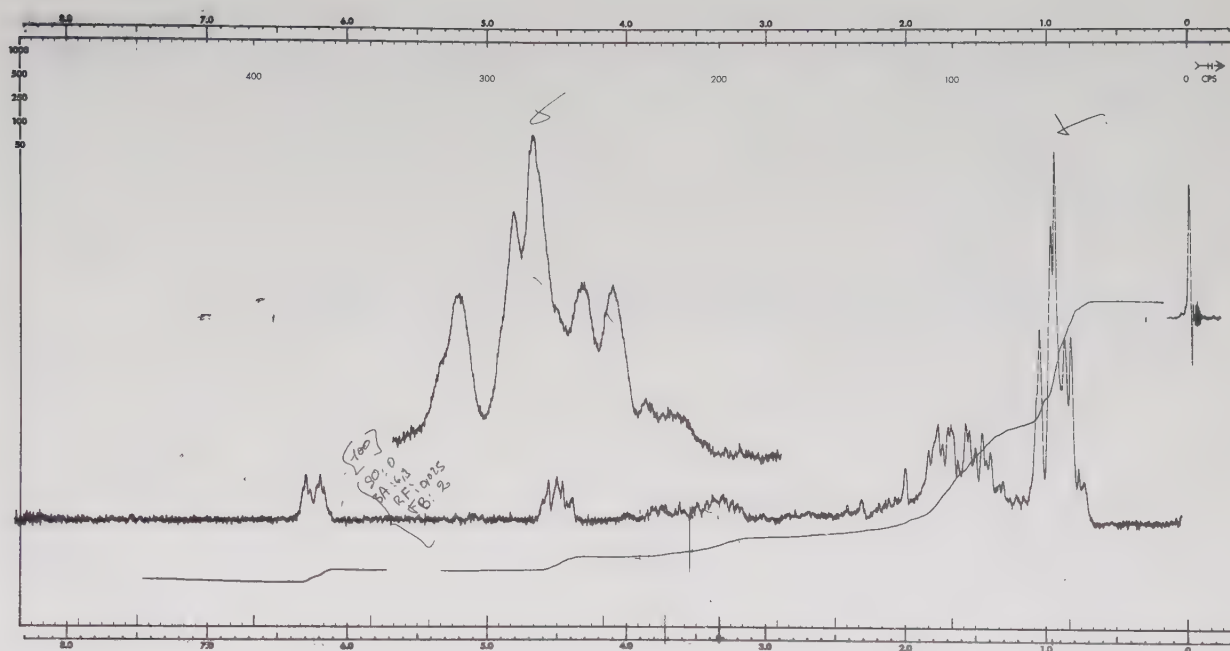
Spectre N° III - Diméthyl-2,5 méthylol-2 tétrahydrofuranne.

Spectre N° IV - Diméthyl-2,5 dihydro-2,3 γ-pyranne.



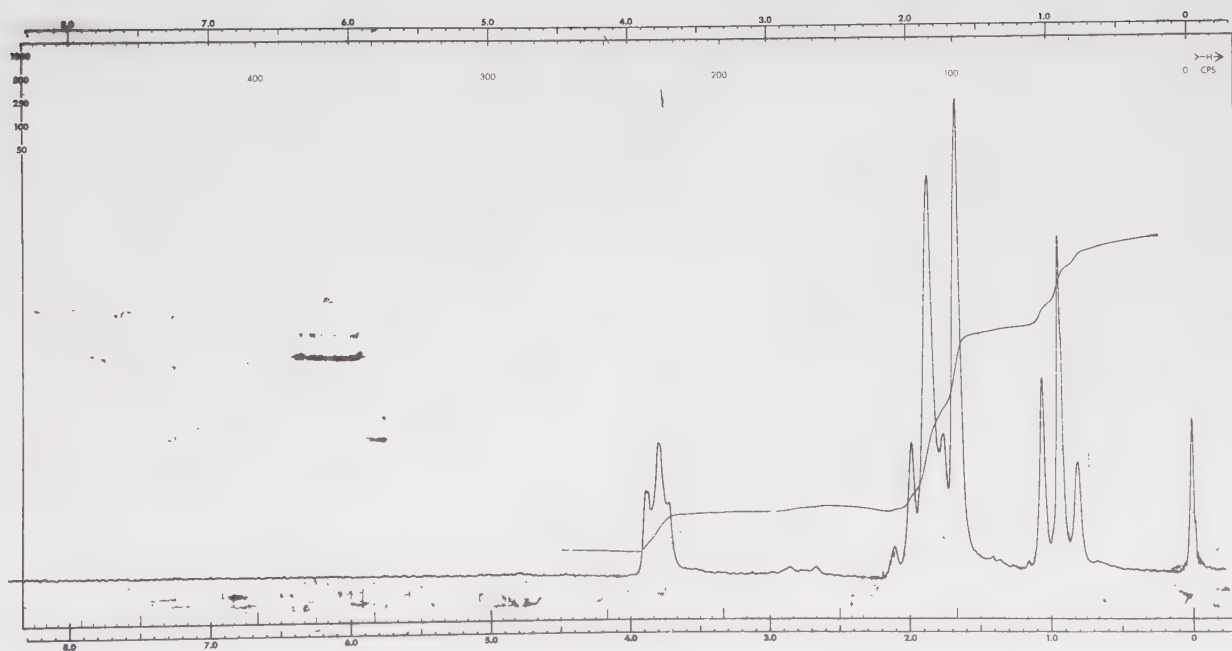
Spectre N° V - Ethyl-2 méthyl-3 dihydro-2,3 γ-pyranne.

Spectre N° VI - Diméthyl-2,5 dihydro-2,3 γ-pyranne.



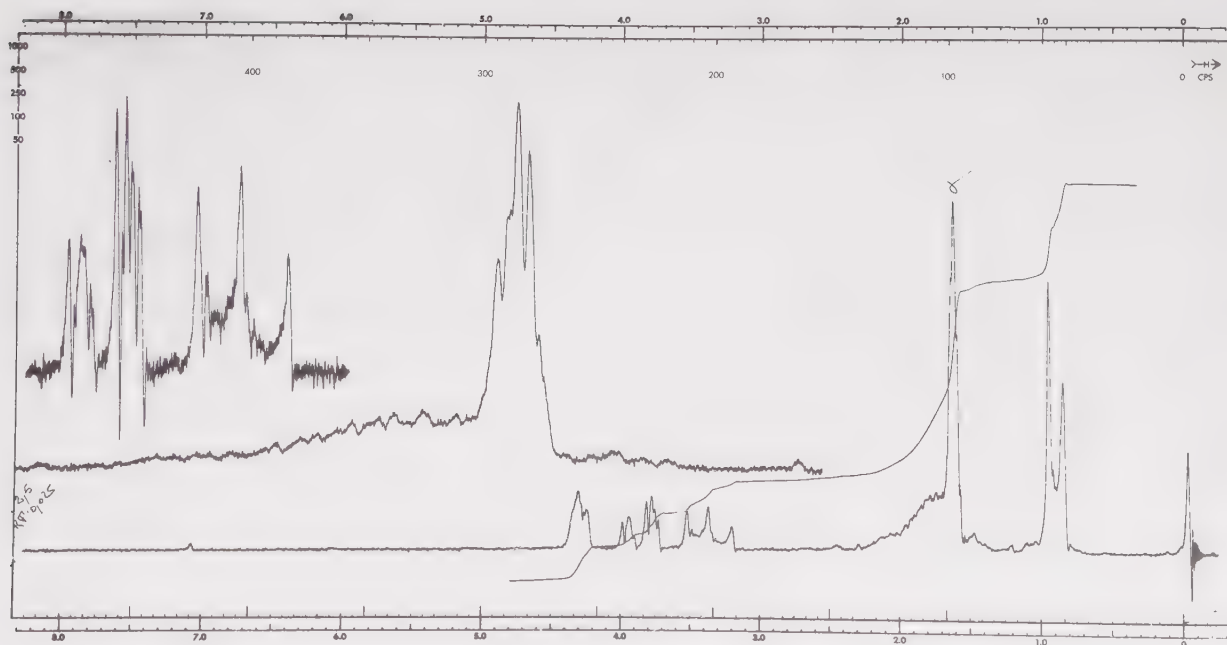
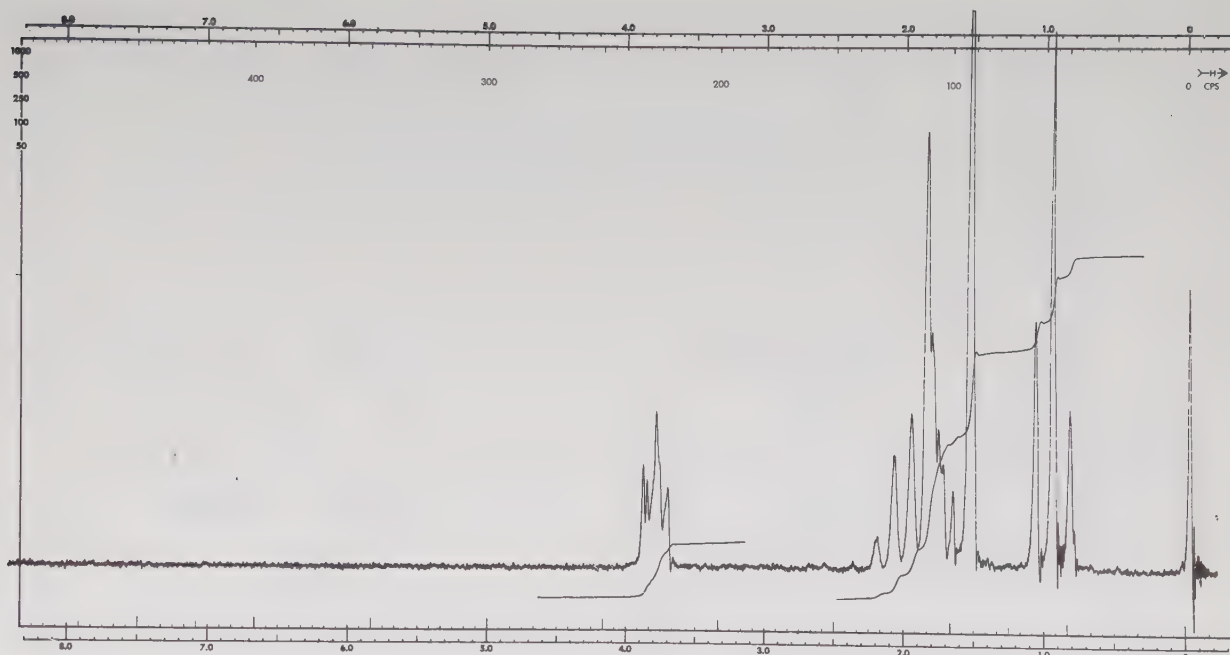
Spectre N° VII - Diméthyl-2,3 dihydro-5,6 γ -pyranne.

Spectre N° VIII - Méthyl-2 éthyl-3 dihydro-5,6 γ -pyranne.



Spectre N° IX - Ethyl-2 méthyl-3 dihydro-5, 6 γ -pyranne.

Spectre N° X - Diméthyl-2,5 dihydro-5, 6 γ -pyranne.



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE .

- 1 - R. PAUL, Bull.Soc.chim., 1933, 53 (4), 1492.
- 2 - A. GIRANTET, Thèse Lyon, 1962.
J. COLONGE et A. GIRANTET, C.R.Acad.Sci., 1962, 254, 498-500.
- 3 - J. CONIA, Bull.Soc.chim., 1950, p. 533-537
1954, p. 690, 943.
1956, p. 1392.
1959, p. 493, 1511.
1960, p. 1929-34.
- 4 - J.B. BICKING, S. MICKEY, F.S. CROSSLEY, J.amer.chem.Soc.,
1953, 75, 1072-4.
- 5 - HALLER, C.R.Acad.Sci., 1904, 138, 1139.
Bull.Soc.chim., 1922, 31, 1073.
- 6 - A. HALLER et E. BAUER, Ann.chim.phys., 1913, 28, (8), 386-403.
Ann.chim.phys., 1913, 29, (8), 313-337.
- 7 - KON, J.chem.Soc., 1926, p. 1792.
- 8 - WOLFF, Ann., 1880, 201, 46.
- 9 - ZEIDLER, Ann., 1887, 187, 33.
- 10 - HENRY, Chem.Zbl., 1898, 11, 663.
- 11 - W.B. RENFROW Jr., J.amer.chem.Soc., 1944, 66, (1), 144.
- 12 - HIBBERT et TIMM, J.amer.chem.Soc., 1923, 45, 2438.
- 13 - MERLING, Ann., 1891, 264, 323.
- 14 - J. COLONGE et A. LAGIER, Bull.Soc.chim., 1949, 16, 17.
- 15 - SCHRYVER, J.chem.Soc., 1893, 63, 1336.
- 16 - R. CONNOR et H. ADKINS, J.amer.chem.Soc., 1932, 54 (2), 3420.

- 17 - SCHECHTER, GREEN et LAFORGE, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 3165.
- 18 - CLEMO et DAVIDSON, J. chem. Soc., 1951, p. 447.
- 19 - KATSUDA, INOUE, NISHIMURA, KITAGAWA, SHINOHARA et OHNO, Botyu Kagatu, 1951, 16, 111.
Chem. Abstr., 1952, 46, 3961.
- 20 - WEISZMANN, Brit. Pat., 582.191, (1946) ; Chem. Abstr., 1947, 61, 2436 ; U.S. Pat., 2.474.175, (1949) ; Chem. Abstr., 1950, 44, 3024.
- 21 - JAMES, Ann. Chem., 1884, 226, 208.
- 22 - BRÜHL, J. prakt. Chem., 1894, 50, 132.
- 23 - COPE et HARDY, J. amer. chem. Soc., 1940, 62 (1), 444.
- 24 - G. CLERC, Thèse Lyon, 1954.
- 25 - A.C. COPE, K.E. HOYLE, D. HEYL, J. amer. chem. Soc., 1941, 63 (2), 1849.
- 26 - W. KIMEL et A. COPE, J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 1996-2.
- 27 - M. MOUSSERON, R. JACQUIER, H. CHRISTOL, Bull. Soc. chim., 1957, p. 346-56.
- 28 - SHARP et DOHME, Brit. Pat., 684.124, (10 Déc. 1952) ; Chem. Abstr., 1954, 48, 1438.
- 29 - DELABY et MOREL, C. R. Acad. Sci., 1925, 180, 1408.
- 30 - MILAS et SUSSMAN, J. amer. chem. Soc., 1936, 58, 1302.
MILAS, ibid., 1937, 59, 2342.
MILAS, SUSSMAN et MASON, ibid., 1939, 61, 1844.
- 31 - ROBERTS et SAUER, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 3925.
- 32 - SWERN, Chem. Rev., 1949, 45, 25.
- 33 - J. COLONGE et G. CLERC, Bull. Soc. chim., 1955, p. 836-7.
- 34 - Advances in Organic Chemistry (Vol. I), Interscience Publishers, New-York, London, 1960.
- 35 - S.M. Mc ELVAIN et R.E. STARN Jr., J. amer. chem. Soc., 1955, 77 (3), 4571.
- 36 - P. YATES et E.W. ROBB, J. amer. chem. Soc., 1957, 79 (4), 5760.

- 37 - J.B. MILLER, J.org.Chem., 1960, 25 (II), 1279.
- 38 - R.K. SUMMERBELL, G.H. KALT, E.S. GRAHAM et A.L. ALLRED, J.org.Chem., 1962, 27 (IV), 4461.
- 39 - G. EGLINTON, E.R.H. JONES, M.C. WITHING, J.chem.Soc., 1952-3, p.2873-2882.
- 40 - KABLUKOW, J.Soc.Ph.Ch.Rus., 1887, 19, 513 ; Ber.Ref., 1888, 21, 55.
- 41 - HIBBERT et TIMM, J.amer.chem.Soc., 1923, 45, 2438.
- 42 - J. COLONGE et L. CUMET, Bull.Soc.chim., 1947, 14, 838.
- 43 - M. DELEPINE et A. HOREAU, Bull.Soc.chim., 1937, p. 31.
- 44 - D. GAGNAIRE, Bull.Soc.chim., 1963, 30, 2624.
- 45 - MARKOWNIKOW et KABLUKOW, J.Soc.Ph.Ch.Rus., 1881, 13, 355 ; Ber., 1881, 14, 1711.
- 46 - J. COLONGE et G. CLERC, Bull.Soc.chim., 1955, p. 834-5.
- 47 - RUPE et SCHLOCHOFF, Ber., 1905, 38, 1499.
- 48 - J. DOEUVRE, Bull.Soc.chim., 1929, 45, 355.
- 49 - C. CRISAN, Thèse Paris, 1955.
- 50 - G.E. ARTH, J.amer.chem.Soc., 1953, 75 (2), 2413.
- 51 - J. KOO, J.amer.chem.Soc., 1953, 75, 1891.
- 52 - F. ULHIG, Angew.Chem., 1954, 66, 435-6.
- 53 - R. PAUL, Bull.Soc.chim., 1938, 5 (5), 919.
- 54 - A. DOUNCE, R. WARDLOW et R. CONNOR, J.amer.chem.Soc., 1935, 57, 2556.
- 55 - J.G. BREMMER et D. NIEL, U.S. Pat., 2.365.622 (1944) ; Chem.Abstr., 1945, 39, 4097.
- 56 - V. MARTELLO et S. CECCOTTI, Chim.e Ind., 1954, 36, 528.
- 57 - G. NOYORI et S. TAKIJORI, Japan 5527 ; Chem.Abstr., 1958, 52, 11955.
- 58 - L. SCHNIEPP et H. GELLER, J.amer.chem.Soc., 1946, 68, 1646.
- 59 - KLINE et TURKEVICH, J.amer.chem.Soc., 1945, 67, 498.

- 60 - M. YOKOYAMA et R. HASUO, Kôgakuin Daigaku Kenkyû Hôkoku, 1954, 1, 76-89 ; Chem.Abstr., 1959, 53, 14093.
 - 61 - C.L. WILSON, J.amer.chem.Soc., 1947, 69, 3004.
 - 62 - R. PAUL, Bull.Soc.chim., 1935, 2 (5), 745.
 - 63 - W.J. GENSLER et G.L. Mc LEOD, J.org.Chem., 1963, 28 (III), 3194-7.
 - 64 - W.J. GENSLER, G.L. Mc LEOD, J.E. STOUFFER, P.T. MANOS et R.G. Mc GINNIS, Chem.Ind. (London), 1963, p. 1658-9.
 - 65 - SACHS, Ber., 1899, 32, 62.
 - 66 - N.P. SHUSHERINA, I.S. TRUBNIKOV et R. Ya. LEVINA, Zhur.obshch.Khim., 1961, 31, 1076-9 ; Chem.Abstr., 1961, 55, 24.733.
 - 67 - J. COLONGE, M. COSTANTINI, M. DUCLOUX et P. DUFEÏ, C.R.Acad.Sci., 1963, 257, 2498.
 - 68 - Yu. K. YUR'EV, Yu.A. PENTIN, O.M. REVENKO et E.I. LEBEDEVA, Nefetekhiya 2, N° 2, 137-43 (1962) ; Chem.Abstr., 1965, 59, 558.
 - 69 - G. DESCOTES, B. GIROUD-ABEL, J.C. MARTIN, C.R.Acad.Sci., 1964, 26, 6460.
 - 70 - R. PAUL et TCHELITCHEFF, Bull.Soc.chim., 1950, 17, 520.
-

TABLE DES MATIERES .

Page

INTRODUCTION.

1

PREMIERE PARTIE.

PREPARATION DE TRIOLS-1,2,5 A PARTIR DE CETONES
 γ -ETHYLENIQUES.

CHAPITRE I -

Préparation de cétones γ -éthyléniques.

5

CHAPITRE II -

Transformation des cétones γ -éthyléniques en triols-1,2,5.

19

DEUXIEME PARTIE.

CYCLODESHYDRATATION DES TRIOLS-1, 2, 5 .

43

TROISIEME PARTIE.

CHAPITRE I -

Déshydratation catalytique sur alumine des dialcoyl-4,5
ou -2,5 méthylol-2 tétrahydrofurannes.

65

	Page
<u>CHAPITRE II -</u>	
Etude de l'isomérie des méthyl-2 éthyl-3 dihydro-2,3 et -5, 6 γ -pyrannes	103
CONCLUSIONS GENERALES.	109
DONNEES TECHNIQUES.	111
SPECTRES INFRAROUGES.	114
SPECTRES DE R. M. N.	124
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.	135

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté :

"LA CATALYSE POLYFONCTIONNELLE EN CHIMIE ORGANIQUE".

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE

J. CHOPIN

G. DESCOTES

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Jean BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 11 Octobre 1965

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS.

L M D

99, Av. de Saxe, LYON
Dépôt Légal - Octobre 1965

